

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Caracterização de Argamassas Históricas do Convento de Cristo – Tomar

Paulo Jorge Pereira da Rosa

Mestrado em Química
Química Analítica

Dissertação orientada por:
Prof. Doutor João Pires da Silva (orientador)
Prof. Doutor António João Cruz (co-orientador)

2016

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Caracterização de Argamassas Históricas do Convento de Cristo – Tomar

Paulo Jorge Pereira da Rosa

Mestrado em Química
Química Analítica

Dissertação orientada por:
Prof. Doutor João Pires da Silva (orientador)
Prof. Doutor António João Cruz (co-orientador)

2016

Se queres prever o futuro, estuda o passado.

Confúcio

(Pensador/Filósofo chinês 551 a.C – 479 a.C.)

Agradecimentos

Gostaria, em primeiro lugar, de agradecer aos orientadores deste trabalho, Professor Doutor João Pires da Silva da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e Professor Doutor António João Cruz da Escola Superior de Tecnologia de Tomar, Instituto Politécnico de Tomar, pelos conhecimentos transmitidos, simpatia e total disponibilidade.

Ao Professor João Pires da Silva não posso deixar de reconhecer a infindável paciência e compreensão sempre demonstradas em todas as situações e que foram tão importantes para a conclusão deste estudo.

Gostaria de agradecer também à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa e em particular ao Departamento de Química e Bioquímica pelas condições de trabalho, instalações e serviços que me foram disponibilizados, ao Instituto Politécnico de Tomar pelas facilidades concedidas e ao Convento de Cristo pela cedência das amostras.

Expresso também o meu agradecimento ao Professor Fernando Costa do Instituto Politécnico de Tomar pelas úteis informações prestadas, ao Professor Fernando Santos da Faculdade de Ciências pela possibilidade de utilização do microscópio óptico e à técnica Ana Rocha, também da Faculdade de Ciências, pela inestimável ajuda na espectrometria de absorção atômica.

Um enorme e sentido obrigado para a Ângela, esposa, companheira e amiga, por estar sempre presente e disponível não só nos bons momentos, mas acima de tudo nos mais difíceis, ouvindo as minhas lamentações e desabafos e arranjando sempre uma palavra para me animar e dar força. Sem ela nunca teria sido possível terminar este trabalho e sem ela nem teria valido a pena começá-lo.

Aos restantes familiares e amigos que contribuíram de alguma forma para a finalização deste trabalho quero deixar o meu apreço e o meu agradecimento.

Não posso ainda esquecer todos aqueles que, de um modo ou doutro, me ajudaram ao longo deste trabalho, às vezes sem saber que o estavam a fazer e todos aqueles cujo auxílio talvez nem me tenha apercebido, mas certamente aconteceu.

A todos muito obrigado!

Resumo

Neste trabalho foram estudadas nove amostras de argamassas de assentamento de alvenaria provenientes do conjunto monumental conhecido como Convento de Cristo, localizado em Tomar, relativas a vários espaços físicos e períodos temporais (séculos XII, XVI e XIX).

A caracterização físico-química e mineralógica destes materiais foi realizada recorrendo a um grupo de técnicas analíticas diversificadas e complementares, nomeadamente análise química por via húmida, difracção de raios X, análise térmica, espectrometria de absorção atómica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, fornecendo informações que se espera possam vir a ser relevantes.

Os resultados obtidos permitiram verificar que as argamassas em estudo foram preparadas com cal aérea essencialmente calcítica e areias de natureza quartzítica, não se tendo encontrado materiais de carácter pozolânico.

Foram também estimados os traços das argamassas, incluindo o traço volumétrico presumivelmente utilizado na sua formulação original.

Palavras-chave

Argamassas antigas; cal aérea; Convento de Cristo – Tomar; análise química por via húmida; difracção de raios X; análise térmica; espectrometria de absorção atómica; espectroscopia de infravermelho

Abstract

In this work nine samples of brick masonry mortars from the monumental set known as Convent of Christ, located in Tomar, relating to different locations and various historical periods (centuries XII, XVI and XIX) were studied.

The physical chemical and mineralogical characterization of these materials was carried out by a group of diverse and complementary analytical techniques, including wet chemical analysis, X ray diffraction, thermal analysis, atomic absorption spectrometry and infrared spectroscopy with Fourier transform, providing information that is expected to be relevant.

The results obtained made it possible to verify that the mortars in study were prepared with mainly calcitic aerial lime and quartzitic sand but no pozzolanic materials have been found.

The traces of the mortars were also estimated, including the volumetric trace presumably used in its original formulation.

Key-words

Historical mortars; aerial lime; Convent of Christ – Tomar; wet chemical analysis; X ray diffraction; thermal analysis; atomic absorption spectrometry; infrared spectroscopy

Índice Geral

1. Introdução.....	1
1.1. Património edificado	2
1.2. Objectivo	2
2. O Convento de Cristo.....	3
2.1. O Castelo	4
2.2. O Convento.....	10
2.2.1. Obras Henriquinas	11
2.2.2. Obras Manuelinas	12
2.2.3. Obras Joaninas	16
2.2.3.1. Claustro de Santa Bárbara.....	17
2.2.3.2. Claustro Principal.....	18
2.2.3.3. Claustro da Hospedaria	19
2.2.3.4. Claustro dos Corvos	20
2.2.3.5. Claustro da Micha	21
2.2.3.6. Claustro das Necessárias	22
2.2.3.7. Refeitório e Dormitórios	23
2.2.3.8. Obras no Castelo	23
2.2.4. Obras Filipinas	24
2.3. Da Restauração à actualidade	27
3. Argamassas antigas	31
3.1. Constituição das argamassas antigas	32
3.1.1. Agregados	33
3.1.2. Ligantes.....	35
3.1.2.1. Cal	36
3.1.2.1.1. Cal aérea	37

3.1.2.1.2. Cal hidráulica	41
3.1.2.2. Gesso	42
3.1.3. Aditivos.....	44
3.1.4. Água.....	45
3.2. Traço das argamassas antigas	45
3.3. Classificação das argamassas segundo a sua função na construção	46
3.3.1. Argamassas de assentamento de alvenaria	47
3.3.2. Argamassas de revestimento.....	47
4. Parte experimental.....	49
4.1. Amostragem	49
4.2. Metodologia de caracterização das amostras.....	51
4.3. Técnicas de caracterização e procedimentos experimentais.....	52
4.3.1. Observação directa.....	53
4.3.2. Preparação das amostras	53
4.3.3. Observação ao microscópio óptico	54
4.3.4. Análise química por via húmida	54
4.3.5. Difraccção de raios X	57
4.3.6. Análise térmica	59
4.3.7. Análise química por espectrometria de absorção atómica.....	66
4.3.8. Análise química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	68
5. Resultados experimentais e discussão.....	71
5.1. Observação directa	71
5.2. Observação ao microscópio óptico.....	73
5.3. Análise química por via húmida.....	75
5.4. Difraccção de raios X.....	78
5.5. Análise térmica	81

5.6. Análise química por espectrometria de absorção atómica.....	85
5.7. Análise química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .	89
5.7.1. Análise qualitativa	89
5.7.2. Análise quantitativa	91
5.8. Resultados globais	93
5.8.1. Comparação de resultados	93
5.8.2. Caracterização global das argamassas	95
6. Conclusões	99
7. Referências bibliográficas	105
Glossário.....	119
Anexos.....	125
Anexo I – Registo fotográfico e descrição macroscópica das amostras	127
Anexo II – Observação das amostras ao microscópio óptico.....	137
Anexo III – Resultados da análise química por via húmida às amostras das argamassas em estudo.....	147
Anexo IV – Cálculo da composição e dos traços das argamassas a partir dos resultados obtidos na análise química por via húmida	149
Anexo V – Difractogramas das argamassas analisadas	155
Anexo VI – Termogramas das argamassas analisadas.....	161
Anexo VII – Cálculo da humidade, dos teores dos compostos de magnésio e da hidraulicidade das argamassas com base nos resultados da análise térmica.....	167
Anexo VIII – Resultados da análise química por espectrometria de absorção atómica e respectivos cálculos.....	173
Anexo IX – Espectros de infravermelho das argamassas	183
Anexo X – Análise quantitativa das argamassas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	189

Índice de Figuras

Figura 1 - Vista aérea do conjunto monumental: Castelo à esquerda, Convento à direita e ao fundo o aqueduto e a Mata dos Sete Montes.....	3
Figura 2 - Vista de satélite do castelo dos Templários (à esquerda) e do Convento de Cristo (ao centro e lado direito)	4
Figura 3 – Reconstituição da planta do castelo medieval dos Templários.....	5
Figura 4 – Vista aérea de parte da fortaleza de Tomar.....	6
Figura 5 – Vista exterior da Charola, a partir da Praça de Armas.....	6
Figura 6 – Alambor e muralhas do Castelo de Tomar	7
Figura 7 - Esquema da Charola nos finais do séc. XII.....	9
Figura 8 – Aspecto actual do interior da Charola.....	9
Figura 9 – Claustro do Cemitério.....	12
Figura 10 – Claustro das Lavagens	12
Figura 11 – Planta do castelo templário com as edificações Henriquinas	12
Figura 12 – Planta da nova igreja conventual, com as obras de vários períodos	13
Figura 13 – Interior da nave manuelina, vista da rotunda: Coro Alto em cima e Sacristia em baixo	14
Figura 14 – Charola e igreja manuelina	14
Figura 15 – Janela do Capítulo.....	14
Figura 16 – Casa do Capítulo incompleta, vista da Charola	15
Figura 17 – Planta do Castelo / Convento na época de D. Manuel I	16
Figura 18 – Claustro de Santa Bárbara.....	18
Figura 19 – Claustro Principal	18
Figura 20 – Claustro da Hospedaria	19
Figura 21 – Claustro dos Corvos.....	20
Figura 22 – Claustro da Micha	21

Figura 23 – Claustro das Necessárias.....	22
Figura 24 – Planta do Castelo e do Convento na época de D. João III.....	24
Figura 25 – O aqueduto atravessando o vale dos Pegões, onde foi buscar o nome	25
Figura 26 – Portaria Nova	26
Figura 27 – Planta do Castelo e do Convento no período filipino	27
Figura 28 – Planta do conjunto monumental Convento de Cristo na actualidade	29
Figura 29 – Classificação dos ligantes de uma argamassa.....	36
Figura 30 – Tipos de cal para construção.....	37
Figura 31 – Ciclo da cal calcítica	40
Figura 32 – Ciclo da cal dolomítica	40
Figura 33 – Aplicação da argamassa de assentamento	47
Figura 34 – Revestimento de uma parede	48
Figura 35 – Localização das amostras disponibilizadas pelo Instituto Politécnico de Tomar.	50
Figura 36 - Metodologia utilizada para a caracterização das argamassas.....	52
Figura 37 - Metodologia utilizada na análise química por via húmida.....	56
Figura 38 – Difracção de raios X – condição de Bragg	57
Figura 39 – Difractogramas obtidos para a amostra 5	78
Figura 40 – Termograma obtido para a amostra 5 (fracção global).....	82
Figura 41 – Espectros FTIR obtidos para a amostra 5	89
Figura 42 – Espectros FTIR de misturas com diferentes granulometrias	92
Figura 43 – Aspecto geral da amostra 1	127
Figura 44 – Pormenor da amostra 1	127
Figura 45 – Aspecto geral da amostra 2.....	128
Figura 46 – Pormenor da amostra 2	128
Figura 47 – Aspecto geral da amostra 3.....	129
Figura 48 – Pormenor da amostra 3	129

Figura 49 – Aspecto geral da amostra 4	130
Figura 50 – Pormenor da amostra 4	130
Figura 51 – Aspecto geral da amostra 5	131
Figura 52 – Pormenor da amostra 5	131
Figura 53 – Aspecto geral da amostra 6	132
Figura 54 – Pormenor da amostra 6	132
Figura 55 – Aspecto geral da amostra 7	133
Figura 56 – Pormenor da amostra 7	133
Figura 57 – Aspecto geral da amostra 8	134
Figura 58 – Pormenor da amostra 8	134
Figura 59 – Aspecto geral da amostra 9	135
Figura 60 – Pormenor da amostra 9	135
Figura 61 – Amostra 1 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	137
Figura 62 – Amostra 1 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	137
Figura 63 – Amostra 2 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	138
Figura 64 – Amostra 2 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	138
Figura 65 – Amostra 3 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	139
Figura 66 – Amostra 3 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	139
Figura 67 – Amostra 4 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	140
Figura 68 – Amostra 4 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	140
Figura 69 – Amostra 5 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	141
Figura 70 – Amostra 5 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	141
Figura 71 – Amostra 6 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	142
Figura 72 – Amostra 6 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	142
Figura 73 – Amostra 7 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	143
Figura 74 – Amostra 7 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	143

Figura 75 – Amostra 8 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	144
Figura 76 – Amostra 8 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	144
Figura 77 – Amostra 9 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 50 X)	145
Figura 78 – Amostra 9 (fracção global) microscópio óptico (ampliação 100 X)	145
Figura 79 – Difractogramas da amostra 1	155
Figura 80 – Difractogramas da amostra 2	156
Figura 81 – Difractogramas da amostra 3	156
Figura 82 – Difractogramas da amostra 4	157
Figura 83 – Difractogramas da amostra 5	157
Figura 84 – Difractogramas da amostra 6	158
Figura 85 – Difractogramas da amostra 7	158
Figura 86 – Difractogramas da amostra 8	159
Figura 87 – Difractogramas da amostra 9	159
Figura 88 – Termograma da amostra 1 (fracção global)	161
Figura 89 – Termograma da amostra 2 (fracção global)	162
Figura 90 – Termograma da amostra 3 (fracção global)	162
Figura 91 – Termograma da amostra 4 (fracção global)	163
Figura 92 – Termograma da amostra 5 (fracção global)	163
Figura 93 – Termograma da amostra 6 (fracção global)	164
Figura 94 – Termograma da amostra 7 (fracção global)	164
Figura 95 – Termograma da amostra 8 (fracção global)	165
Figura 96 – Termograma da amostra 9 (fracção global)	165
Figura 97 – Recta de calibração para o cálcio	173
Figura 98 – Recta de calibração para o magnésio	178
Figura 99 – Recta de calibração para o ferro (II)	180
Figura 100 – Espectros FTIR da amostra 1	183

Figura 101 – Espectros FTIR da amostra 2.....	184
Figura 102 – Espectros FTIR da amostra 3.....	184
Figura 103 – Espectros FTIR da amostra 4.....	185
Figura 104 – Espectros FTIR da amostra 5.....	185
Figura 105 – Espectros FTIR da amostra 6.....	186
Figura 106 – Espectros FTIR da amostra 7.....	186
Figura 107 – Espectros FTIR da amostra 8.....	187
Figura 108 – Espectros FTIR da amostra 9.....	187
Figura 109 – Espectro FTIR do padrão 1:0,5.....	189
Figura 110 – Espectro FTIR do padrão 1:1.....	189
Figura 111 – Espectro FTIR do padrão 1:2.....	189
Figura 112 – Espectro FTIR do padrão 1:3.....	189
Figura 113 – Espectro FTIR do padrão 1:4.....	189
Figura 114 – Espectro FTIR do padrão 1:5.....	189
Figura 115 – Curva de calibração para a análise quantitativa por FTIR.....	190

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Informações disponibilizadas pelo Instituto Politécnico de Tomar sobre as amostras.....	51
Tabela 2 – Classificação da coesão de argamassas históricas.....	53
Tabela 3 – Intervalos de temperatura considerados em análise térmica de argamassas antigas.....	61
Tabela 4 – Intervalos genéricos de temperatura a considerar na análise térmica de argamassas antigas.....	62
Tabela 5 – Intervalos de temperatura aproximados a que se decompõem por acção térmica alguns dos constituintes de argamassas antigas	63
Tabela 6 – Classificação do grau de hidraulicidade de argamassas antigas.....	65
Tabela 7 – Principais bandas características dos espectros no infravermelho de alguns compostos inorgânicos passíveis de existirem numa argamassa.....	69
Tabela 8 – Descrição sucinta dos principais aspectos observados na análise visual das amostras.....	72
Tabela 9 – Descrição sucinta dos principais aspectos observados ao microscópio óptico	74
Tabela 10 – Composição ponderal simplificada (base seca, excepto humidade) das argamassas obtida a partir da análise química por via húmida e respectivos traços	76
Tabela 11 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas (fracção global, grossos e finos).....	79
Tabela 12 – Perdas de massa das argamassas por intervalo de temperatura.....	82
Tabela 13 – Teores em humidade, compostos de magnésio e grau de hidraulicidade.....	83
Tabela 14 – Teores em carbonato de cálcio, carbonato de magnésio e óxido de ferro (III) nas amostras, a partir da espectrometria de absorção atómica	86
Tabela 15 – Teores em carbonato de cálcio e carbonato de magnésio no ligante.....	87
Tabela 16 – Traços das argamassas, a partir dos resultados da espectrometria de absorção atómica	88

Tabela 17 – Principais constituintes das argamassas (fracção global, grossos e finos) identificados na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .	90
Tabela 18 – Traço mássico actual das argamassas calculado a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	91
Tabela 19 – Humidade e composição simplificada das argamassas, obtidas por análise química por via húmida (AQVH), análise térmica (AT) e por espectrometria de absorção atómica (EAA)	93
Tabela 20 – Traços das argamassas, obtidas a partir dos resultados da análise química por via húmida (AQVH) e da espectrometria de absorção atómica (EAA)	94
Tabela 21 – Composição global aproximada das argamassas analisadas (valores médios)	95
Tabela 22 – Traços e tipos das argamassas analisadas.....	97
Tabela 23 – Resultados obtidos na análise química por via húmida às amostras das argamassas.....	147
Tabela 24 – Absorvância das soluções padrão de cálcio	173
Tabela 25 – Resultados obtidos para o cálcio na análise química por espectrometria de absorção atómica às amostras das argamassas	174
Tabela 26 – Absorvância das soluções padrão de magnésio.....	178
Tabela 27 – Resultados obtidos para o magnésio na análise química por espectrometria de absorção atómica às amostras das argamassas	179
Tabela 28 – Absorvância das soluções padrão de ferro (II).....	180
Tabela 29 – Resultados obtidos para o ferro na análise química por espectrometria de absorção atómica às amostras das argamassas	181
Tabela 30 – Traços mássicos e respectivo quociente entre as áreas das bandas características	190
Tabela 31 – Traços mássicos das argamassas em estudo, determinados a partir dos dados da espectroscopia de infravermelho	191

1. Introdução

O Património Cultural representa a identidade de uma sociedade; tem a ver com a sua história, a sua memória colectiva e conjunto de valores próprios, estando associado a uma ideia de herança, que passa de geração em geração, uma vez que as manifestações sociais que o definem (sejam elas do campo das artes, dos costumes e celebrações, lugares ou edifícios) foram sendo produzidas ao longo dos tempos por essa mesma comunidade, caracterizando-a e funcionando como referências simbólicas e afectivas dos cidadãos dessa sociedade.

É, pois, compreensível e desejável que se procure preservar essa memória colectiva, testemunho vivo das tradições seculares de um povo. No entanto, apesar de a humanidade ter vindo progressivamente a tomar uma maior consciência da importância dos valores humanos e a considerar os monumentos antigos como uma herança comum, foi apenas em 1931, com a aprovação da carta de Atenas, que se começou a assistir a uma transformação progressiva no modo de pensar o património, começando a reconhecer-se a responsabilidade colectiva de proteger os monumentos e os sítios monumentais de avultado interesse histórico, salvaguardando-os para as gerações futuras com toda a sua riqueza e autenticidade [1, 2].

A Carta de Atenas constitui um documento que contribuiu para institucionalizar a nível internacional a necessidade de preservação do património de cada país, responsabilizando-o pela sua aplicação no respeito das suas próprias cultura e tradições, contribuindo para o efeito com um conjunto elementar de recomendações que primam pela necessidade de operações de restauro mínimas e por conceitos como o da reversibilidade das intervenções [1, 3].

Foi ainda este mesmo documento que veio impulsionar, durante o século XX, o aparecimento de outros manifestos relativos ao estudo e salvaguarda do património cultural, artístico e edificado histórico, nomeadamente a Carta de Veneza (1964) [2, 4] e a Carta de Cracóvia (2000) [5] e, já no século XXI, a Carta de Bruxelas (2009) [6]. Em todos eles se procura estabelecer directrizes para boas práticas de actuação no que concerne à valorização do património, salientando que na conservação e restauro dos monumentos se deve recorrer à colaboração de todas as ciências e fazer uso de todas as técnicas que possam contribuir para o estudo e salvaguarda do património monumental, incluindo tanto a obra de arte como o testemunho histórico [2]. É neste espírito que se tem vindo a procurar a colaboração das mais variadas áreas do conhecimento, sendo cada vez maior a preocupação em aplicar práticas correctas, de modo a preservar os valores estéticos e históricos do monumento, no respeito pelos materiais originais.

1.1. Património edificado

No caso específico dos edifícios que constituem o património edificado, a vertente cultural e a memória que constituem devem também ser valores a preservar. É neste contexto que se insere a caracterização dos constituintes de monumentos históricos e arquitectónicos, nomeadamente as argamassas utilizadas na sua construção (argamassas antigas) e que são parte integrante dessas estruturas, já que as intervenções de conservação e restauro das alvenarias históricas requerem o entendimento dos materiais que sobreviveram e dos que vão ser utilizados nas obras de reconstituição, que devem ser compatíveis e não destoar do aspecto original.

Qualquer trabalho de restauro deve começar por conhecer os materiais a restaurar, o que no caso de argamassas pode ser conseguido através da caracterização global da sua composição. O estudo da composição de argamassas antigas, através da sua caracterização físico-química e mineralógica permite, muitas vezes, fornecer informações importantes sobre a história dos edifícios, nomeadamente sobre a época e o contexto da sua construção e as técnicas empregues, esclarecendo questões importantes como a composição original da argamassa, em especial, o tipo de ligantes e agregados utilizados, bem como a proporção ligante/agregado, que influenciam as propriedades e desempenho desse material [2, 3, 7, 8].

É, pois, compreensível a necessidade de estudos composicionais dos materiais de construção antigos, pois, além de permitirem obter informações para uma adequada conservação e restauro, podem contribuir também para um melhor conhecimento histórico do edifício onde se enquadram.

1.2. Objectivo

Este trabalho, realizado em colaboração com a Escola Superior de Tecnologia de Tomar, do Instituto Politécnico de Tomar, teve como principal objectivo a caracterização físico-química, mineralógica e microestrutural de argamassas históricas do Convento de Cristo, situado em Tomar, relativas a vários períodos temporais (séculos XII, XVI e XIX) e localizações. Pretendeu-se ainda determinar as composições ponderais das várias amostras e relacioná-las com a composição volumétrica das argamassas originais.

Para a consecução destes objectivos recorreu-se a um conjunto de técnicas/metodologias complementares, nomeadamente análise química por via húmida, difracção de raios X, análise térmica (termogravimetria), espectrometria de absorção atómica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e microscopia óptica.

2. O Convento de Cristo

Convento de Cristo (figuras 1 e 2) é a designação habitual para o conjunto monumental de grande extensão espacial (cerca de 45 hectares) e duração temporal (século XII ao século XVIII), constituído pelo Castelo Templário de Tomar, o Convento da Ordem de Cristo da época do Renascimento, a cerca conventual, hoje conhecida por Mata dos Sete Montes, a Ermida da Imaculada Conceição e o aqueduto conventual, também conhecido por Aqueduto dos Pegões. Localiza-se no distrito de Santarém, concelho de Tomar, na freguesia União das freguesias de Tomar (São João Baptista e Santa Maria dos Olivais), estando situado na margem direita do rio Nabão, no topo de uma colina, perto da cidade de Tomar.



Figura 1 - Vista aérea do conjunto monumental: Castelo à esquerda, Convento à direita e ao fundo o aqueduto e a Mata dos Sete Montes [9]

Desde 1910 que o Castelo de Tomar e o Convento de Cristo gozam do estatuto de Monumento Nacional (Decreto de 16/06/1910, Diário do Governo, 1.^a série, n.º 136 de 23 de Junho de 1910) [9, 10], tendo sido também classificados pela UNESCO, em 1983, como património da humanidade por serem considerados uma obra-prima do génio criativo da humanidade, associados a acontecimentos e obras artísticas com significado universal [11, 12].

Nestes edifícios, cuja construção se estende do século XII ao século XVIII e que foram evoluindo de acordo com quem os habitou, estão representados diversos estilos arquitectónicos, como o *românico* (no Castelo e Charola), o *gótico* (nos claustros edificadas pelo Infante D. Henrique), o *manuelino* (na Casa do Capítulo e na famosa janela), o *renascentista*, nas suas diversas variantes (no Convento propriamente dito) e ainda o *maneirismo* do período filipino

(melhoramentos do Convento) [11, 13]. Além disto estes monumentos estão indissociavelmente ligados a grandes figuras e momentos únicos da história de Portugal, sendo assim, indiscutivelmente um símbolo nacional.



Figura 2 - Vista de satélite do castelo dos Templários (à esquerda) e do Convento de Cristo (ao centro e lado direito) (adaptado de [14])

2.1. O Castelo

De acordo com a inscrição ainda existente na Torre de Menagem, o Castelo começou a ser erigido em 1 de Março de 1160, por ordem de D. Gualdim Pais (1118-1195), à altura Grão-Mestre da Ordem dos Templários em Portugal [11, 13, 15-17], tendo ficado concluído em 1169 [18].

A escolha do lugar para a implantação da fortificação evidencia uma situação de defesa estratégica. Efectivamente o Castelo de Tomar, construído no então espaço de fronteira, inseria-se na linha de defesa do Tejo, cujo propósito era assegurar a defesa do território nacional contra as incursões muçulmanas do Sul [15, 17].

O Castelo foi, desde o início, construído com a intenção de ser a sede militar da Ordem dos Templários em Portugal, apresentando por isso uma arquitectura particularmente cuidada e inspirada nas fortificações Templárias da Palestina, onde D. Gualdim Pais estivera anteriormente a combater durante cinco anos, ao serviço da Ordem. De facto, o seu modelo de

construção é bastante diferente do típico castelo cristão da Península Ibérica da altura (uma pequena estrutura muralhada com um pátio de reduzidas dimensões), apresentado soluções de grande modernidade para o seu tempo: existência de três grandes espaços no seu interior, com funções distintas, separados por muralhas que os tornavam autónomos (a alcáçova, a praça de armas e a almedina), além de inovações de crucial importância como o alambor e a torre de menagem (isolada, sem contacto com as muralhas do castelo), a par da existência da Charola [13, 15, 16, 18, 19], como se indica na figura 3, onde se apresenta uma reconstituição da planta do Castelo Templário de Tomar e na figura 4 uma vista aérea.

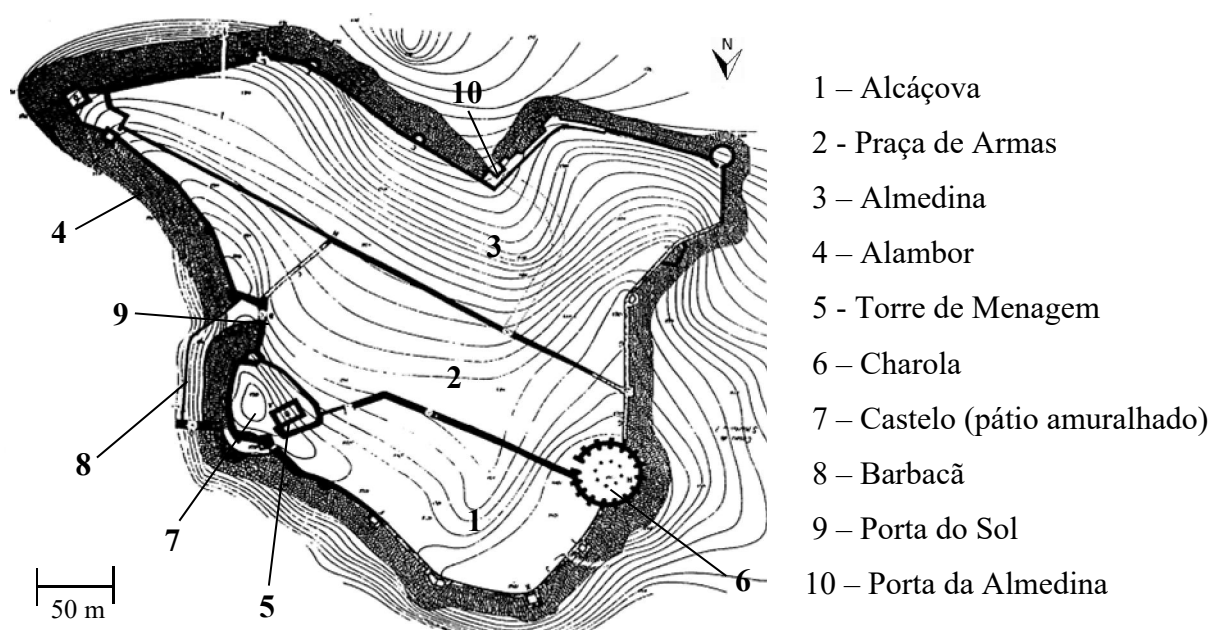


Figura 3 – Reconstituição da planta do castelo medieval dos Templários (adaptado de [15])

A alcáçova, situada na parte mais alta do monte que este grande conjunto militar ocupava, era o espaço militar, reservado aos membros da Ordem e destinava-se às suas instalações. Era a partir desta que se fazia o acesso ao castelo propriamente dito (situado no extremo Leste). Este, situado também a cota elevada, correspondia a uma pequena estrutura amuralhada, de reduzidas dimensões, em forma de escudo e com torre de menagem com cerca de 20 m de altura – o último reduto defensivo de todo o conjunto, o espaço mais difícil de alcançar [15]. No outro extremo da alcáçova (lado Oeste), também em ponto de elevada cota, situava-se a Charola (figura 5), de planta cilíndrica, oratório privativo dos Cavaleiros Templários [15, 18]. Inicialmente, e dado o estado de sítio quase permanente vivido nesta região do reino, a charola apenas desempenhou funções militares, sendo parte integrante dos muros que constituíam a

fortaleza, com um papel defensivo activo, como outras igrejas-torres da altura, só passando ter também funções religiosas no final do século XII (1190) [13, 18, 20].



Figura 4 – Vista aérea de parte da fortaleza de Tomar [21]



Figura 5 – Vista exterior da Charola, a partir da Praça de Armas [13]

Entre a alcáçova e a almedina situava-se a praça de armas (também chamada de pátio central), comunicando com cada uma dessas zonas por meio de portas. O acesso à Charola era também feito a partir da praça de armas, sendo essa a única entrada no edifício e o acesso ao

alto da torre era conseguido através de uma escada aberta por dentro da parede, aproveitando a sua grossura [13, 15, 20].

Era na praça de armas, ampla área central onde os cavaleiros treinavam as artes da guerra, que poucas construções teria, que as populações da vizinhança se refugiavam em caso de ameaça ou cerco. No lado Leste, perto do castelo, situava-se a Porta do Sol, que correspondia à “entrada principal” de todo o conjunto fortificado. Só bastante depois (século XV), para melhor proteger a entrada, foi construída a barbacã, muro anteposto às muralhas da fortificação, de menor altura que estas, onde se fazia a primeira resistência ao atacante [15].

Finalmente, na parte de menor elevação, situava-se a almedina (palavra de origem árabe que quer dizer cidade), onde viviam os habitantes civis. Existiam aqui casas, arruamentos e todo um conjunto de infraestruturas básicas de um povoamento. Esta parte, com mais do dobro da área da alcáçova, era defendida pela muralha exterior Sul que acompanhava e aproveitava as variações nível do terreno e comunicava com o exterior através de uma porta defendida por duas torres quadradas – a Porta da Almedina [15, 18].

A circundar todo o conjunto militar estava o alambor (figura 6), estrutura defensiva que consiste numa rampa, muito inclinada, construída junto à base das muralhas, para dificultar o assalto do castelo pelos atacantes. Esta estrutura só era interrompida nos pontos de acesso ao exterior, as portas. A existência do alambor trazia grandes vantagens na defesa do castelo pois, além de reforçar a base da muralha, dificultando os trabalhos de sapa e de mina (técnica a que se recorria para fazer cair a muralha), impedia a aproximação das torres de assalto e eliminava ângulos mortos na base das muralhas, permitindo que os defensores tivessem sempre os assaltantes visíveis [15, 19, 22].



Figura 6 – Alambor e muralhas do Castelo de Tomar [22]

Esta solução arquitectónica, sendo de elevado custo, era pouco habitual entre nós e revela bem o cuidado e importância dada pelos Templários à fortaleza de Tomar, onde o sistema defensivo existente era o mais avançado até então construído em Portugal. Efectivamente, em 1190, este dispositivo militar Templário foi fulcral para resistir às numerosas tropas muçulmanas que cercaram a fortaleza. Apesar da grande desproporção de forças entre sitiados e sitiadores e da destruição de tudo o que estava no exterior da fortaleza, esta resistiu, mantendo-se incólume. Tal situação, a par da tenaz resistência dos Templários (razão pela qual a Porta da Almedina passou a ser conhecida como Porta do Sangue, por ter sido aí repelida uma tentativa de entrada dos invasores no reduto defensivo), desencorajou os atacantes, que desistiram da ideia de conquistar Tomar e retiraram [13, 15].

Embora as forças muçulmanas tenham sido repelidas, a economia da região foi duramente afectada pela destruição que provocaram nas regiões limítrofes, pelo que a construção da Charola, que se havia iniciado por volta de 1170 foi interrompida, só sendo retomada no século XIII [13, 15, 20], tendo sido concluída presumivelmente cerca de 1250 [13].

A forma cilíndrica deste edifício mostra que se terá tentado reproduzir a arquitectura de locais sagrados da Palestina como o Santo Sepulcro de Jerusalém ou o Templo de Salomão. Embora em Portugal sejam raros os casos de igrejas românicas de planta centrada, é perfeitamente compreensível que nesta torre-igreja se tenha adoptado esta forma, já que as igrejas redondas eram uma “marca” dos Templários e tendo D. Gualdim Pais visitado os locais sagrados quando andou a combater na Terra Santa, quis sem dúvida que existisse essa ligação [13, 18, 20]. Neste tipo de templo tem-se como base um espaço central, o qual, na rotunda templária, tem a forma de um prisma octogonal, ou tambor, que se desmultiplica nas paredes exteriores em dezasseis faces (ver figura 7), reforçadas por altos e sólidos contrafortes, terminando com ameias [11, 13].

Na primeira fase de construção (finais do século XII) foram erigidos o andar térreo do núcleo central e o deambulatório anelar, sem qualquer ornamentação, só tendo sido feita a abóboda e decoração do deambulatório na segunda fase (meados do século XIII), altura em que foi também construído o segundo andar da torre-igreja, bem como a escada militar em diafragma inserida na espessura da parede e que dava acesso ao topo do edifício. É por esta razão que se notam diferenças estilísticas e estruturais na Charola [13, 20].

No exterior é visível, nas paredes, a existência de materiais de construção diferentes (ver figura 5), nomeadamente no aparelhamento e tipo de calcários. Enquanto no piso térreo se tem alvenaria miúda até ao primeiro andar, daí para cima observa-se a existência de construção em cantaria com fiadas de pedra calcária branca bem quadriculada [13, 20]. Esta situação é

demonstrativa da existência das duas fases de construção já referidas. A torre sineira é posterior a esta altura, tendo sido acrescentada já no século XV, por ordem do Infante D. Henrique [22].

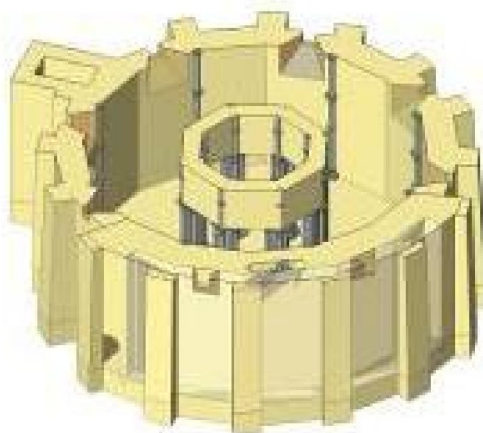


Figura 7 - Esquema da Charola nos finais do séc. XII [20]

Em contraste com o aspecto austero, fortemente militarizado do exterior, o interior da Charola apresenta-se exuberante, com uma decoração composta essencialmente por pinturas, esculturas e talha de grande beleza, que representam cenas da Bíblia, estando o altar no centro, rodeado de oito pilares [20]. É, contudo de ter em conta, que tendo a Charola sido alvo de várias alterações, especialmente nos séculos XV e XVI, o seu aspecto actual (figura 8) será certamente diferente do que o que tinha quando os Cavaleiros Templários lá faziam as suas orações [13].



Figura 8 – Aspecto actual do interior da Charola [11]

Durante os séculos XII e XIII, os Templários portugueses continuaram a auxiliar os reis de Portugal na Reconquista, participando em batalhas contra os muçulmanos e contribuindo para o povoamento do território nacional, crescendo em poder e influência, a exemplo do que se passava no resto da Europa. Porém, no início do século XIV, o rei francês Filipe IV conseguiu, com a conivência do papa de então, Clemente V, a extinção da Ordem dos Templários (22 de Março de 1312), acusando-os de desvios e faltas graves (como, por exemplo, blasfémia e heresia), culminando o processo com a morte na fogueira do último mestre Templário, Jacques de Molay, em 18 de Março de 1314 [13, 23].

No entanto, D. Dinis, na altura rei de Portugal, consciente da importância dos Templários para o seu reino, consegue, através de uma hábil acção diplomática, obter do novo papa (João XXII) a criação de uma nova ordem militar, a Ordem de Cristo (19 de Março de 1319), alegando a necessidade de defender Portugal do perigo do Islão que estava ainda na Península Ibérica. D. Dinis vai integrar os cavaleiros, os bens e os privilégios da extinta Ordem do Templo nesta nova Ordem, que mantém a estrutura organizativa dos Templários, salvando assim os seus membros em solo português. Inicialmente a nova Ordem de Cristo teve a sua sede em Castro Marim, mas em 1357, a pedido dos frades, a sede vai para Tomar, instalando-se definitivamente na antiga sede da Ordem do Templo em Portugal, sendo assim, herdeira das propriedades, tradições e privilégios desta extinta Ordem, a quem veio a suceder e substituir [11, 13, 23].

2.2. O Convento

Com o fim da Reconquista Cristã (e consequente “esvaziamento” do sentido e necessidade das ordens militares de cavalaria), a par do distanciamento da raia fronteiriça, a fortaleza de Tomar começa a perder a sua importância estratégica como estrutura defensiva de fronteira [16]. É então que, ainda no interior do castelo, a partir da Charola, começa a nascer um convento: o Convento de Cristo.

A transformação começa no século XV, com o Infante D. Henrique, com a construção de dois claustros a Norte da Charola e adjacentes entre si. Posteriormente, já no século XVI, D. Manuel I vai demolir uma boa parte das muralhas e expandir a torre-igreja para Oeste. Contudo deve-se a D. João III o início dos grandes trabalhos de ampliação do convento extra-muros, cujas obras se vão prolongar por vários reinados, até ao século XVIII [11, 13, 15, 17, 22].

Todas estas alterações se desenvolvem a partir da Charola, alterando-a também e fazendo deste edifício o eixo e elemento comum ao antigo castelo e ao novo convento, tornando-o assim no centro irradiador de todo o complexo edificado [9, 17, 22].

2.2.1. Obras Henriquinas

A partir de 1420 o Infante D. Henrique (1394-1460), que fora nomeado para Governador e Regedor da Ordem de Cristo em 1417 [11, 23], inicia uma série de obras com vista à beneficiação da sede da ordem. Começa assim a nascer o Convento de Cristo, ainda e só dentro das muralhas do castelo templário.

Entre 1426 e 1457 vão ser construídos dois claustros góticos, cuja traça é da responsabilidade de Fernão Gonçalves: o Claustro do Cemitério e o Claustro da Lavagem, ambos pensados para serviços dos freires da Ordem [9, 11, 13, 15].

O Claustro do Cemitério (figura 9) está a Norte da Charola, adjacente a esta, é quadrado, com apenas um andar e apresenta os característicos arcos em ogiva do estilo gótico, os quais estão apoiados em pares de colunas com capitéis decorados com motivos vegetais. Como o próprio nome sugere, destinava-se ao sepultamento dos cavaleiros e altos dignitários da ordem falecidos, função que foi mantendo nos tempos seguintes [13, 22].

A Leste deste, contíguo, encontra-se o Claustro das Lavagens (figura 10), também quadrado, mas com dois andares para acompanhar o desnível do terreno. Apresenta uma arquitectura austera e funcional, remetendo para o gótico tardio mediterrânico [13]. A funcionalidade seria precisamente o pretendido, pois esta construção destinava-se às tarefas domésticas; daí o nome de Claustro das Lavagens. No centro encontra-se um poço, a partir do qual se retirava água, armazenada na cisterna que ficava por baixo. O piso superior tem uma decoração mais rica, apresentando, tal como o vizinho Claustro do Cemitério, arcos em ogiva suportados por pares de colunas e capitéis trabalhados e era destinado aos aposentos dos cavaleiros. No piso de baixo, destinado à criadagem, a decoração quase não existe, encontrando-se aqui as oficinas e a cozinha [22].

Mais a Leste, encostado e ligado ao Claustro das Lavagens, encontra-se o Paço do Infante, que D. Henrique fez construir para sua residência no castelo-convento de Tomar. Desse palácio pouco chegou aos nossos dias (actualmente está em ruínas). Ao longo do tempo foi sofrendo alterações (séculos XVI e XVII), tendo sua utilização sido progressivamente menorizada a partir daí, descuidando-se sua manutenção [13].



Figura 9 – Claustro do Cemitério [22]



Figura 10 – Claustro das Lavagens [22]

Além destas edificações o Infante D. Henrique mandou fazer outras obras. A ele se deve a adaptação do oratório templário, onde foi colocado um coro em arco aberto, a meia-altura, na espessura da parede, a construção, em 1426, da Capela de São Jorge [9, 15], que funcionou como Sacristia e onde funciona hoje a Portaria do Convento de Cristo e a adição da torre sineira da Charola [22].

A disposição das construções henriquinas está indicada, de forma esquemática, na figura 11.

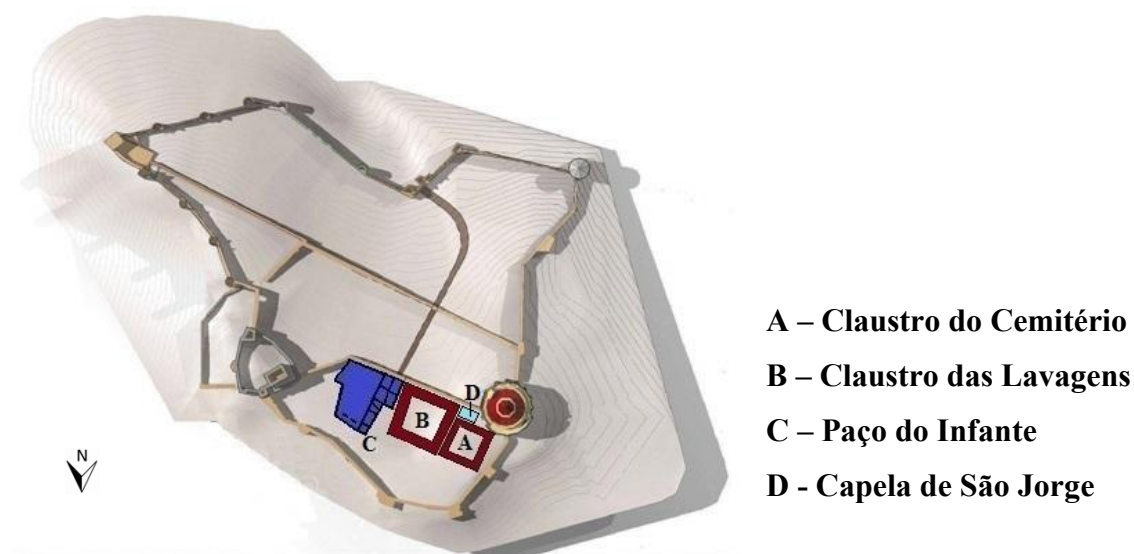


Figura 11 – Planta do castelo templário com as edificações Henriquinas (adaptado de [22])

2.2.2. Obras Manuelinas

Depois do Infante D. Henrique, só no reinado de D. Manuel I (1469-1521, rei desde 1495) se voltaram a realizar obras no Convento de Cristo, já no século XVI. Contudo, ainda em 1499, o monarca expropria os moradores do Castelo, obrigando-os a transferirem-se para a vila junto

ao rio, no sopé do monte [10, 15, 20]. D. Manuel I mandou comprar e demolir todas essas casas para que o castelo passasse a ser apenas para os membros da Ordem de Cristo, já que pensava que o convívio dos religiosos com a população que habitava dentro do castelo lhes perturbava a vida de recolhimento e meditação que deveriam ter [22]. Na sequência, manda também encerrar a Porta da Almedina [10, 22], pois era desnecessária visto já não haver população.

Em 1510 começa a grande obra deste período, o prolongamento para Oeste da igreja templária. A partir da Charola foi construída a nave manuelina (um “paralelepípedo” com um comprimento aproximadamente igual ao diâmetro da rotunda), tendo sido aberto na torre-igreja um grande arco, em ogiva, para se fazer a ligação e a passagem para a nova igreja [13, 22].

A construção da nave manuelina foi inicialmente entregue a Diogo de Arruda (1510-1513), tendo sido concluída por João de Castilho (1513-1515/1525?) [11, 13]. A este último se deve a articulação entre as duas construções, a cobertura da nave, o acabamento do coro (começado por Diogo de Arruda) e a construção de um novo e grandioso acesso ao templo [13].

Ficaram assim as duas igrejas (a templária do século XII e a manuelina do século XVI) a formar uma só estrutura, com uma configuração de igreja regular com planta longitudinal (figura 12), ampliando-se o espaço para as funções litúrgicas. A cabeceira, ou altar-mor ficou na antiga torre-igreja, passando a existir na parte nova uma sala para sacristia (na parte inferior, em meia-cave) e por cima desta uma outra, destinada ao coro (figura 13). O espaço no andar superior ficou conhecido como Coro Alto e a sacristia como Sala do Capítulo [11, 22].

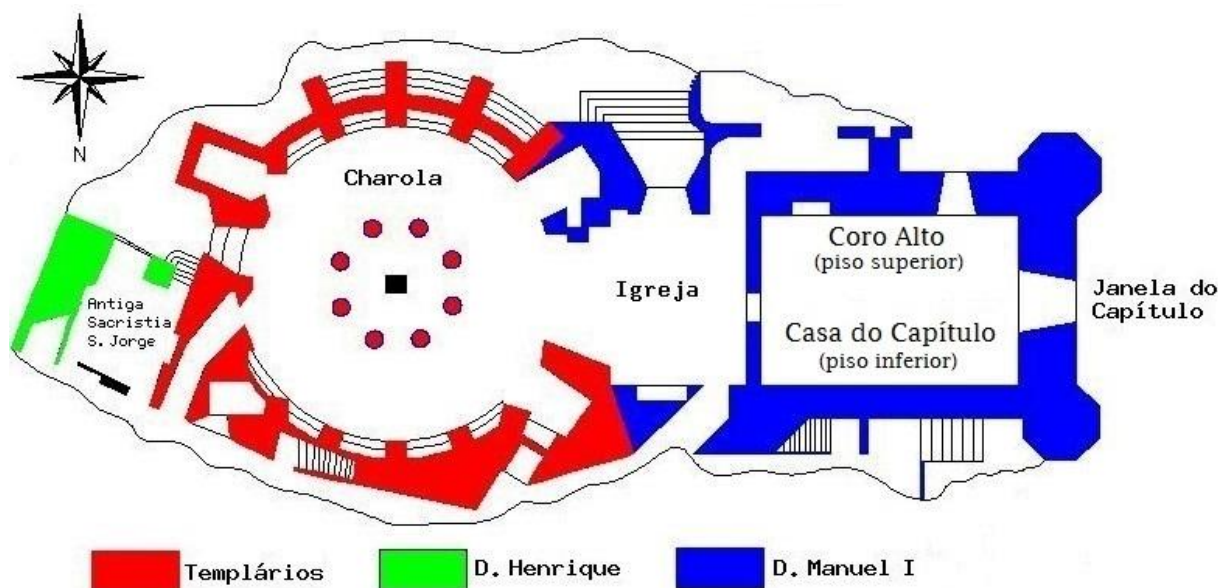


Figura 12 – Planta da nova igreja conventual, com as obras de vários períodos (adaptado de [24])

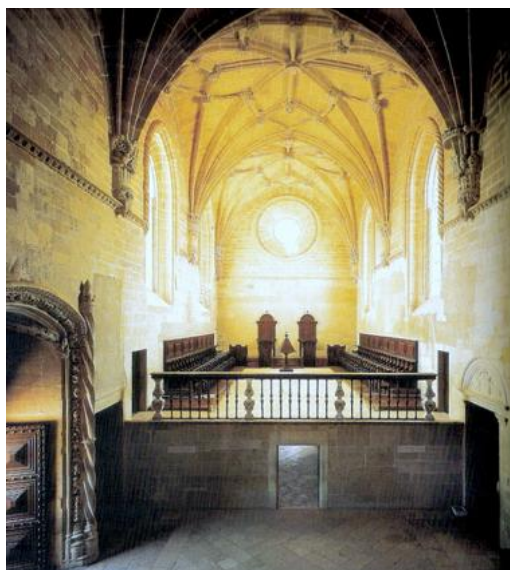


Figura 13 – Interior da nave manuelina, vista da rotunda: Coro Alto em cima e Sacristia em baixo [13]

É precisamente no exterior da Sala do Capítulo (figura 14), na fachada Oeste, que se encontra a famosa Janela do Capítulo (figura 15), símbolo da epopeia marítima dos Descobrimentos portugueses. Atribuída a Diogo de Arruda, esta obra-prima do tardo-gótico manuelino (estilo que se estende a todo o edifício da nova igreja), está impregnada pela simbologia dos Cavaleiros de Cristo, apresentando motivos de decoração naturalista e também de marinhagem, reflectindo a riqueza do Portugal do início do século XVI [9, 13, 22].



Figura 14 – Charola e igreja manuelina [22]



Figura 15 – Janela do Capítulo [11]

O interior da nova igreja foi também objecto de atenção e cuidado. D. Manuel I, desde o início da construção, procurou que o mobiliário e a decoração estivessem à altura da grandiosidade da obra. A exuberância patenteada na estatuária, pintura, estuques, frescos e outros elementos complementares, especialmente visível na antiga Charola (ver figura 8) deve-se sobretudo a este período [9, 13].

Em 1515 deu-se início à construção do andar superior da Casa do Capítulo, a Sul da nave manuelina, ao mesmo nível desta, junto aos muros do castelo, mas fora deste, tendo sido necessário derrubar parte das velhas muralhas da almedina e do alambor associado [13, 19, 22]. Este edifício destinava-se a ser o lugar onde se realizaria o Capítulo, ou seja, a reunião geral dos membros da Ordem de Cristo, mas nunca foi concluído, nem no reinado de D. Manuel I, nem do seu sucessor, seu filho D. João III, nem nos seguintes, pelo que ficou conhecido como Casa do Capítulo incompleta.

Na altura do início da sua construção, a Casa do Capítulo era um edifício térreo, de um só piso, mas posteriormente D. João III adicionou-lhe um piso inferior [9, 11, 13, 22], pelo que actualmente se designa a obra inicial como piso superior. Esta primeira construção, cujo responsável foi também o arquitecto João de Castilho [11, 22], apresenta características manuelinas [13], tal como a nave acrescentada à Charola. Como a Casa do Capítulo de D. Manuel I não chegou a ser concluída (figura 16), os Capítulos passaram a realizar-se no piso inferior da igreja manuelina, a Sacristia, que por isso ficou conhecido como Sala do Capítulo [11].



Figura 16 – Casa do Capítulo incompleta, vista da Charola [22]

D. Manuel I realizou ainda outras obras, como a alteração dos Paços do Infante, que utilizava como residência quando estava em Tomar [11].

A disposição das obras realizadas por D. Manuel I está indicada, de forma esquemática, na figura 17.

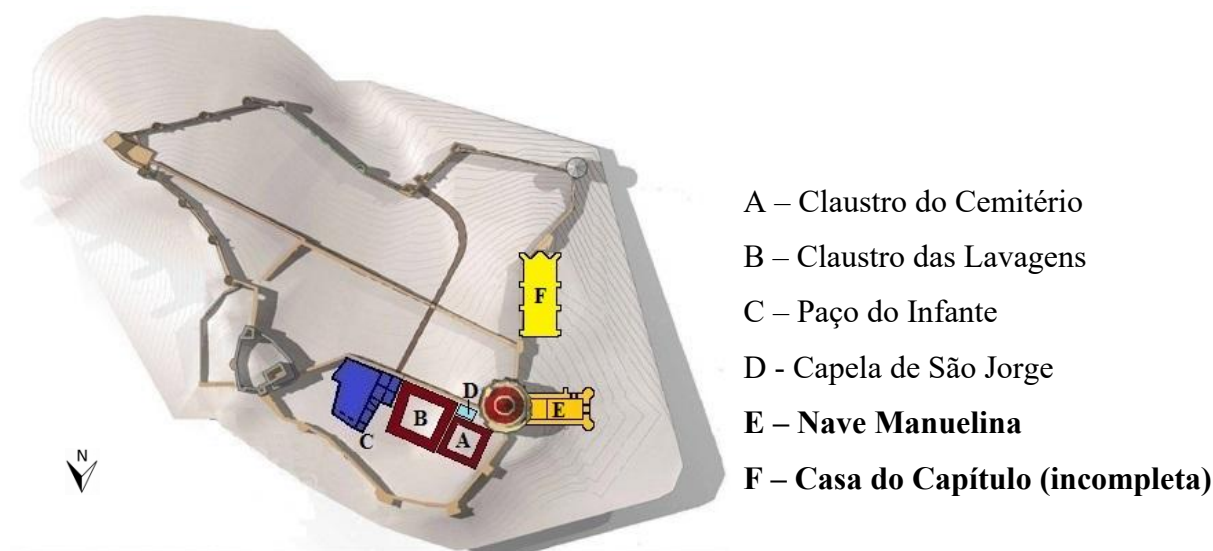


Figura 17 – Planta do Castelo / Convento na época de D. Manuel I (adaptado de [22])
(indicam-se a negrito as edificações novas, referentes ao período manuelino)

2.2.3. Obras Joaninas

Devem-se a D. João III (1502-1557, rei desde 1521) as maiores modificações no conjunto monumental que é o Convento de Cristo, podendo mesmo dizer-se que o convento propriamente dito surge como resultado das obras que promoveu.

Pouco depois de subir ao trono, por morte do pai (D. Manuel I), D. João III propõe-se reformar a Ordem de Cristo, introduzindo profundas mudanças nas suas regras. Assim, em 1529 a organização interna existente desde o início da Ordem (a de freires cavaleiros) é alterada; é suprimido o ramo de cavalaria, passando a Ordem à estrita clausura, [11, 13, 22], pelo que os antigos Cavaleiros serão, a partir daí, monges contemplativos. Apesar da resistência dos antigos membros da ordem, as ideias reformistas prevaleceram [11, 13].

Para que o convento possa adequar-se às novas circunstâncias D. João III encomenda, a 6 de Março de 1530, obras de ampliação ao arquitecto João de Castilho [13], as quais começam ainda nesse ano [9, 11, 13, 22] e vão permitir que o Convento de Cristo venha a ser habitado pelos membros da agora ordem religiosa masculina, em conformidade com as novas regras.

As novas edificações, de traça renascentista, vão desenvolver-se para Oeste da igreja manuelina, segundo um conceito bastante racional: um enorme quadrado, organizado com base em dois corredores em forma de cruz. Estes corredores definem quatro espaços, que

correspondem a quatro grandes claustros: o Claustro Principal (ou de D. João III ou Grande), o Claustro da Hospedaria, o Claustro dos Corvos e o Claustro da Micha. Além destes foram construídos outros dois, de menores dimensões, por razões estruturais e de logística: o Claustro de Santa Bárbara e o Claustro das Necessárias [9, 11, 13, 22]. A disposição deste novo convento levou a que grande parte da igreja manuelina ficasse tapada pelos edifícios construídos, tendo sido, mais uma vez, demolida parte da muralha do castelo templário para a realização das obras [11, 22]. D. João III mandou ainda que toda a área rural envolvente fosse delimitada por um muro, de modo a que toda essa zona (o Lugar dos Sete Montes) passasse a pertencer ao convento, para uso dos novos freires de Cristo [11, 17].

Dado o desnível do terreno onde se implementaram as novas construções, e para aproveitá-lo o mais possível, toda a estrutura foi organizada em andares [13], solução já utilizada aquando da construção do Claustro das Lavagens. Ainda assim foi necessário proceder a terraplanagens, pelo que se retirou terra da parte de baixo da Casa do Capítulo [13, 25], conduzindo à construção, iniciada cerca de 1533, do piso inferior, responsabilidade de João de Castilho (que já havia feito o piso superior), mas agora num estilo renascentista [13, 22]. Esta nova divisão seria, provavelmente, para a realização do Capítulo dos monges da nova ordem reformada [13].

2.2.3.1. Claustro de Santa Bárbara

A expansão do convento deve ter começado pelo Claustro de Santa Bárbara (conhecido inicialmente por Claustro Pequeno, devido às suas reduzidas dimensões), já que a sua construção se deveu à necessidade de articular o espaço entre o coro manuelino e a nova estrutura de modo a permitir o acesso a todas as partes do convento [13]. Este claustro (figura 18), a Oeste da nave manuelina, apresenta-se quadrado, com dois pisos.

O piso inferior, quase subterrâneo, quase fazendo lembrar uma cripta, tem apenas quatro arcos (rebaixados) em cada lado e as abóbodas (rebaixadas) recorrem ainda ao sistema de nervuras. O piso superior está actualmente sem cobertura, mas nele existia uma galeria, também com arcos abatidos, mas mais simples, a qual foi parcialmente demolida no século XIX, por ordem de D. Fernando II, para que a Janela do Capítulo pudesse ficar mais visível, restando ainda, no entanto, as colunas [9, 11, 13]. Apesar dos compromissos patentes com o tardo-gótico, neste claustro há já uma ruptura com o denso estilo manuelino [13].

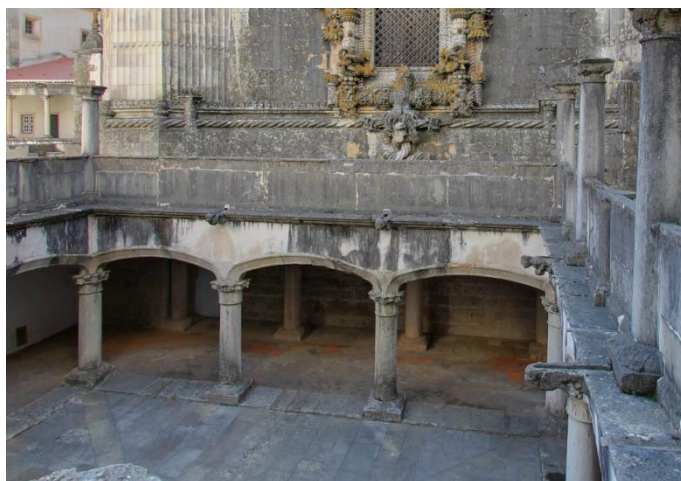


Figura 18 – Claustro de Santa Bárbara [11]

2.2.3.2. Claustro Principal

A Sul deste claustro (e em contacto com ele) e a Oeste da Casa do Capítulo (incompleta) e também adjacente a esta, situa-se o maior claustro, o Claustro Principal (figura 19), também ele quadrado, com dois pisos. Tem uma cobertura em terraço com balaustrada, existindo em cada piso galerias cobertas, de abóbadas de nervuras e caixotões, que abrem para o pátio interior alternadamente por arcos de volta inteira e por vãos rectangulares encimados por janela (no primeiro piso) ou por óculo (segundo piso) [9].



Figura 19 – Claustro Principal [12]

Considerado uma obra-prima do Renascimento europeu, foi iniciado por João de Castilho, por volta de 1533, tendo ficado concluído em 1545. Contudo, pouco depois (em 1558, logo após a morte de D. João III), foi parcialmente demolido e substituído para dar lugar ao actual, obra de Diogo de Torralva, tendo sido concluído, no essencial em 1562. Mais tarde

(finais do século XVI), foram feitas mais algumas obras, agora a cargo do arquitecto italiano Filipe Terzi [11, 13]. Estão, assim, aqui representados vários estilos, fruto das várias intervenções, que se combinam de forma harmoniosa e monumental.

A fonte existente no centro do claustro é atribuída a Pedro Fernandes de Torres, correspondendo a uma fase posterior (1619) e assinala a conclusão de uma outra obra, já do período filipino, o aqueduto [9, 11, 13].

A construção deste claustro levou a que uma outra janela manuelina, na fachada Sul da igreja, semelhante à famosa Janela do Capítulo ficasse escondida, o que faz acreditar quão fora de moda e absurdo pareceria o tardo-gótico aos olhos dos contemporâneos do Renascimento e seguintes [13].

2.2.3.3. Claustro da Hospedaria

Situado a Norte do Claustro de Santa Bárbara e ligado a este, encontra-se o Claustro da Hospedaria (figura 20). Construído entre 1541 e 1542, tem formato quadrangular, sendo composto por quatro alas [13].



Figura 20 – Claustro da Hospedaria [11]

O piso ao nível do solo tem arcadas duplas de volta perfeita assentes em colunas com largos capitéis, separadas por contrafortes e as galerias são cobertas por abóbadas sobre colunas lisas com capitéis de volutas. No piso acima existem varandas com colunas, com espaçamento quadrangular. No último andar as galerias existentes têm tecto de madeira, sendo o telhado de uma água com telha [9, 13]. No lado Norte, no terceiro piso, foram posteriormente construídos outras edificações (no período filipino), como o Novo Dormitório, o que veio “desfigurar” a estética do conjunto [13].

Este claustro destinava-se a acolher os peregrinos ou qualquer outra pessoa que visitasse o Convento. No piso situado no rés-do-chão ficavam as cavalariças e os alojamentos da criadagem, enquanto o piso superior estava reservado ao clero e nobreza [11].

2.2.3.4. Claustro dos Corvos

A Oeste do Claustro Principal e adjacente a este situa-se o Claustro dos Corvos (figura 21).



Figura 21 – Claustro dos Corvos [11]

Esta edificação organiza-se de forma semelhante ao “modelo nobre”, o Claustro Principal, mas é uma versão reduzida dele. Destinava-se a ser uma zona funcional, razão pela qual o seu nível de acabamentos e perfeição é inferior, embora se insira no mesmo estilo arquitectónico dos anteriores. Aqui, neste espaço de recolhimento, os noviços tinham aulas, estudavam e oravam [11, 13].

Desenhado por João de Castilho, este claustro foi construído em duas fases, entre 1537-1539 e 1543-1546 [11]. Tem planta quadrangular, com duas galerias abobadadas (a Sul e Oeste), de dupla arcada cujos arcos, de volta inteira, se apoiam em grossas e curtas colunas lisas, estando estas separadas por contrafortes que se estendem ao topo da construção [9, 13].

Ao longo do tempo este espaço foi sujeito a muitas alterações, pelo que algumas das edificações iniciais desapareceram e/ou foram transformadas. A galeria Sul tem, no piso inferior, um antigo celeiro (mais tarde capela), por cima do qual teria existido a primitiva biblioteca conventual e o scriptorium [9, 11, 13]. No século XIX, quando o convento passou para mãos de particulares, foi acrescentado neste espaço mais um andar, nos lados Sul e Oeste, de modo a adaptá-lo a actividades agrícolas [13]. Na sequência, foi feito um prolongamento

para Oeste dos espaços dedicados a essas actividades, que corresponde ao Pátio dos Carrascos [26].

2.2.3.5. Claustro da Micha

Situado a Oeste do Claustro da Hospedaria e a Norte do Claustro dos Corvos, adjacente a ambos, encontra-se o Claustro da Micha (figura 22). Tal como o Claustro dos Corvos, este espaço é também uma “versão reduzida” do modelo de base, o Claustro Principal [13], pelo que não é tão “rico” como este. Também aqui se pretendeu um espaço funcional e assim o “embelezamento” passou para segundo plano.



Figura 22 – Claustro da Micha [27]

O Claustro da Micha terá sido construído entre 1530 e 1546 [13, 26]. Tem o pavimento central lajeado e é, como todos os outros anteriores, quadrangular, apresentando quatro alas. O piso inferior tem arcos plenos geminados, separados por fortes contrafortes, com abóbada polinervada sobre colunas lisas com capitéis de volutas, semelhante às do Claustro da Hospedaria e dos Corvos. No piso superior cada ala é diferente, havendo uma varanda a Leste e a Sul e fachadas a Oeste (Sala das Cortes) e Norte (Casa do D. Prior). A esta última foi, ainda, acrescentado posteriormente um piso superior [9, 13].

Este Claustro deve o seu nome ao tipo de pão, redondo e grosseiro (conhecido por micha, do francês miche [28]) que aqui era distribuído aos pobres, junto da portaria do Convento [11]. Do lado Oeste existia o depósito de lenha e um enorme forno onde se cozia pão para serviço do Convento, apoio aos peregrinos, visitantes e necessitados que aí acorriam [11]. Neste claustro situava-se também a Procuradoria (ala Leste, piso térreo), local onde se recebiam as rendas das terras da Ordem e se fazia a compra e venda de produtos [11, 13].

2.2.3.6. Claustro das Necessárias

A Oeste do Claustro da Micha, na extremidade Oeste do Convento, encontra-se o Claustro das Necessárias (figura 23). Dada a sua função de fossa conventual (destinava-se a acolher latrinas e espaços de higiene pessoal, correspondendo às instalações sanitárias de todo o convento), encontra-se implantado separadamente, em posição claramente individualizada relativamente ao corpo formado pelos outros Claustros, embora tenha ligação a todo o restante edificado [9, 11, 13].



Figura 23 – Claustro das Necessárias [11]

A sua construção foi feita em simultâneo ou imediatamente depois da dos Claustros dos Corvos e da Micha, portanto no século XVI. É uma construção que, devido à sua função, tem uma arquitectura simples, de traço renascentista, apresentando-se com aspecto resistente e austero, embora bastante equilibrado [26]. Apresenta planta rectangular, arcadas em três alas, três pisos acima do solo, um abaixo e cobertura em terraço [9, 11]. Nos dois pisos mais acima localizavam-se as latrinas, cujos esgotos eram encaminhados para a fossa (toda em pedra) existente na cave. À medida que os detritos se iam ai acumulando, iam escorrendo para a cloaca (toda ela também em pedra), que após atravessar o Pátio dos Carrascos, ia desembocar na antiga Cerca Conventual, hoje Mata dos Sete Montes, aí despejando directamente o seu conteúdo [11, 13, 26].

2.2.3.7. Refeitório e Dormitórios

Além dos claustros foram construídas instalações essenciais como o refeitório, a cozinha e os dormitórios, entre outras.

O Refeitório situa-se entre o Claustro Principal e o dos Corvos e corresponde a uma longa sala rectangular, com duas janelas no lado Sul. Em cada uma das paredes maiores existe um púlpito renascentista, datado 1535-1536 [13], que se encontra frente a frente com o do lado oposto. O acesso à Cozinha faz-se pelo topo Norte do Refeitório, através da copa. Situada num plano inferior, a Cozinha é uma grande divisão quadrangular com abóbada apoiada em colunas grossas [9, 13].

O Dormitório situa-se no espaço entre os quatro maiores claustros e era a zona do Convento onde estavam as celas dos monges (40 no total [13]). Estas, de pequenas dimensões, distribuem-se por dois pisos, com 20 celas em cada, correspondendo cada piso a dois grandes corredores perpendiculares entre si que se intersectam, formando uma cruz latina. O acesso aos espaços individuais (as celas) é feito a partir do espaço comum – os corredores [9, 13]. A arquitectura despojada desta dependência reflecte os princípios funcionais que orientaram a sua construção [13].

2.2.3.8. Obras no Castelo

Além da edificação do Convento, D. João III também fez obras no castelo templário, embora em muito menor escala.

Por volta de 1533 o Paço do Infante é novamente alterado para o adaptar a palácio privativo, tendo sido habitado por D. Catarina (mulher de D. João III), antes e depois de enviuar [10, 11].

Também foram feitas alterações, principalmente no interior, na torre do castelo que se encontra mais a Leste, para que pudesse ser utilizada por D. Catarina como local de descanso. A rainha tinha grande apreço por este local, pelo que a estrutura, até então conhecida como "torre do relógio", passou a ser chamada de Torre da Rainha ou Torre de D. Catarina [10, 11, 22].

Depois da alteração radical das atribuições dos membros da Ordem de Cristo e subsequente expansão da zona conventual, o Castelo esvaziou-se da sua função inicial, ficando apenas como resíduo da vocação inicial, guerreira, dos Templários [13].

A disposição das obras promovidas por D. João III encontra-se indicada, de forma esquemática, na figura 24.

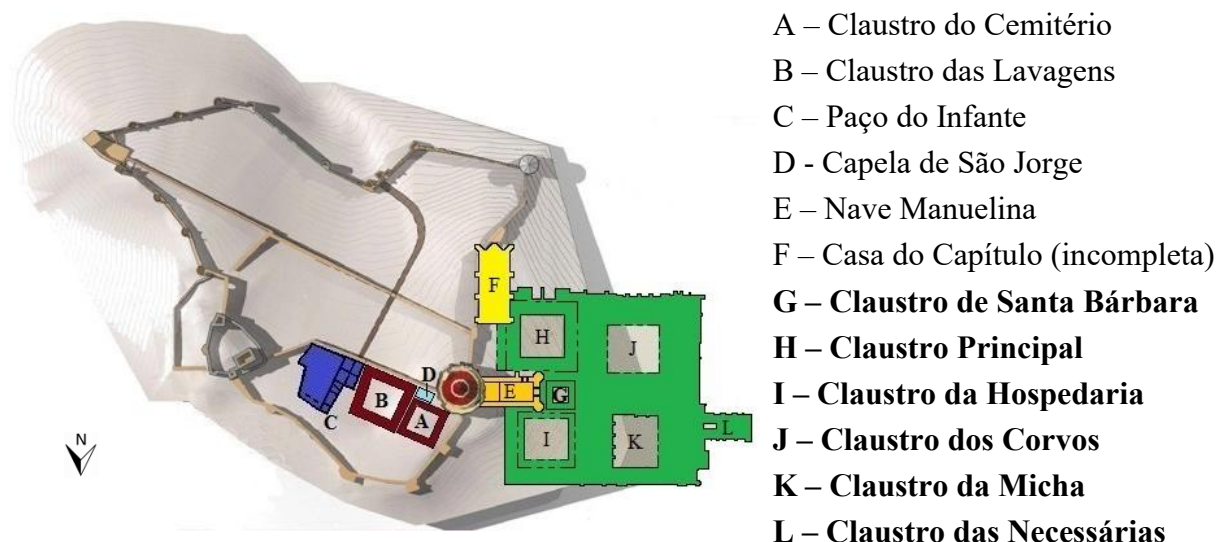


Figura 24 – Planta do Castelo e do Convento na época de D. João III (adaptado de [22])
 (indicam-se a negrito as edificações novas, referentes ao período joanino)

2.2.4. Obras Filipinas

A morte, em 1578, de D. Sebastião (neto e sucessor de D. João III), sem deixar descendência, mergulhou Portugal numa grave crise sucessória que culminaria com a perda da independência em 1580, por anexação a Espanha. A formalização da união ibérica deu-se nas Cortes de Tomar de 1581, que decorreram na Casa do Capítulo incompleta [11, 22], onde Filipe II da Espanha foi reconhecido como rei de Portugal (com o nome de Filipe I). Dado que este edifício continuava por concluir foi improvisado um tecto, recorrendo-se a velas de navios [25].

Durante a dinastia filipina continuaram as obras no Convento de Tomar (especialmente pelos dois primeiros reis, pois do último não se conhecem obras importantes [22]), dando continuidade ao que fora anteriormente construído. No reinado de Filipe I é reformulado o Claustro Principal e começada a edificação da Sacristia Nova e da obra marcante do período filipino, o Aqueduto do Convento. Já as obras da Portaria Nova, da Sala dos Reis e do Novo Dormitório (no Claustro da Hospedaria), além da conclusão das anteriormente começadas são devidas a Filipe II [11].

Desde o século XII que a necessidade de água era suprida por poços, e a partir do século XVI, com a existência do convento, pelas suas cisternas. No entanto o abastecimento de água, que sempre fora um problema, com o aumento do número de residentes, piorou. Assim, para responder a uma necessidade premente, foi mandado construir, por Filipe I, um aqueduto que abastecesse água suficiente. Apesar de esta ter sido a primeira obra a ser começada neste

período, foi a última a ser terminada (já no reinado de Filipe II), devido à sua grande dimensão [22].

A construção do aqueduto teve início em 1593 [22], sob a direcção de Filipe Terzio [13, 22, 29], tendo sido continuado após a sua morte (1597 [22]) por Pero Fernandes de Torres [11, 13, 29] (que foi também o autor da fonte do Claustro Principal). Em 1619 ficou concluído na totalidade, embora a partir de 1617 já estivesse em uso, levando a água até à cerca conventual onde se fazia o cultivo de produtos hortícolas [13, 22, 29].

O aqueduto do convento é uma estrutura arquitectónica com um comprimento de mais de 6 km [13, 29], que recolhendo água a Oeste do conjunto monástico, passa por vários tipos de terreno e chega ao espaço conventual pelo lado Sul [17], adossado ao Claustro dos Corvos. O aqueduto tem ao todo 180 arcos [11, 22], dos quais 74 estão, em dois andares, num espaço reduzido, o vale de Pegões [22], conferindo-lhe assim uma maior espectacularidade nessa região, razão pela qual é também chamado Aqueduto de Pegões (figura 25).



Figura 25 – O aqueduto atravessando o vale dos Pegões, onde foi buscar o nome [22]

Uma outra obra de Filipe I, a Sacristia Nova, sendo a mais pequena é, contudo, a mais decorada, em particular a abóbada, com um enorme grau de pormenor. Está localizada a Sul da Charola, adjacente ao Claustro do Cemitério. Foi mandada construir para servir a igreja templária-manuelina [22]. É um espaço rectangular, em estilo maneirista, que substituiu a antiga sacristia que funcionava desde 1484 [9], tendo sido também concluída por Filipe II, em 1620 [22]. Filipe I promoveu ainda a conclusão do Claustro Principal [11].

Filipe II, além de concluir as obras iniciadas pelo pai (Filipe I) realizou também obras importantes, como a edificação da Portaria Nova (figura 26). Com a construção desta portaria,

também chamada Real ou Filipina, pretendia-se dar uma entrada mais nobre e digna ao Convento, já que a parte Norte do Convento estava muito abandonada [22].



Figura 26 – Portaria Nova [22]

Apesar de ser uma grande obra, a construção da Portaria Nova foi relativamente breve, demorando apenas dois anos, de 1618 a 1620 [11, 22]. A sua edificação, a cargo de Diogo Marques Lucas [9, 13], veio alterar drasticamente o aspecto do lado Norte do conjunto conventual pois, além de modificar as fachadas dos Claustros da Hospedaria e da Micha, levou à demolição de parte da muralha do castelo templário desse lado [22] e da torre Noroeste que fazia a ligação com a Charola [10, 22].

A entrada do convento passou, assim, a ser feita através de uma porta ladeada por colunas que dava para uma escadaria com 56 degraus que conduz à Sala dos Reis, espaço quadrangular com dois bancos de pedra, paredes com azulejos (idênticos aos da escadaria) e tecto de madeira pintada, também da responsabilidade de Diogo Marques Lucas [9].

No seguimento do edifício da nova portaria e estendendo-se para Oeste, sobre a ala Norte do Claustro da Hospedaria, foi feito mais um acrescento durante o reinado de Filipe II, a construção de um novo Dormitório [13, 22].

A disposição das obras do período filipino encontra-se indicada, de forma esquemática, na figura 27.

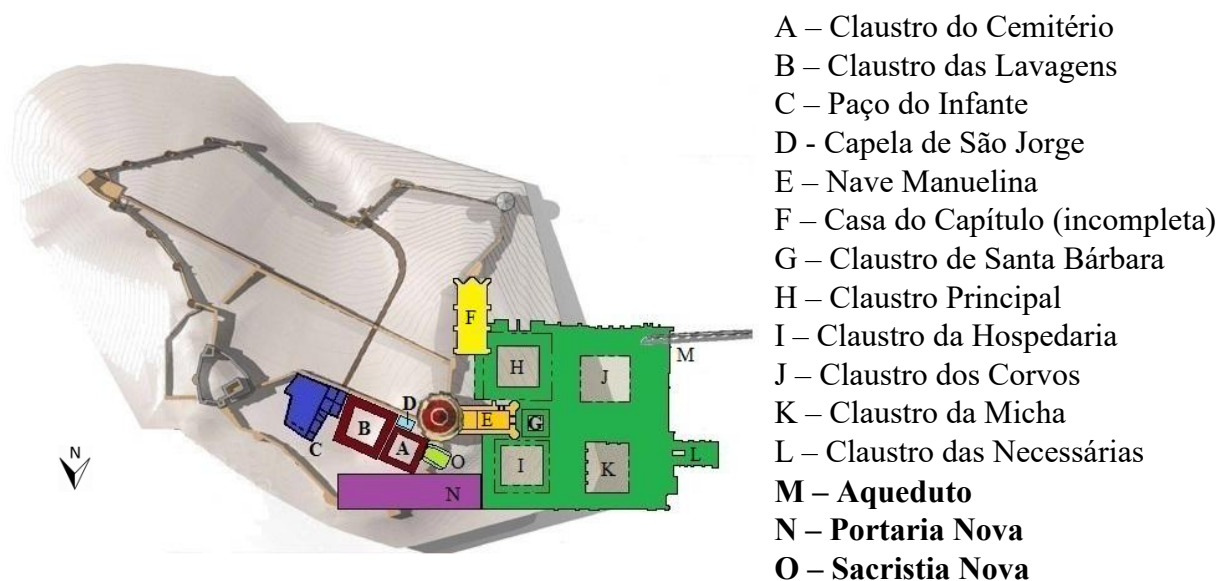


Figura 27 – Planta do Castelo e do Convento no período filipino (adaptado de [22])
(indicam-se a negrito as edificações novas, referentes ao período filipino)

2.3. Da Restauração à actualidade

Em 1640 dá-se a restauração da independência de Portugal, subindo ao trono D. João IV (1604-1656). O novo rei português vai restabelecer o ramo da cavalaria na Ordem de Cristo [11, 17, 30], mas agora na forma de laicado, com uma regra especial para a vida secular dos novos cavaleiros: viviam, com as suas famílias, fora do convento, já que a sua missão era essencialmente combater na guerra da Restauração [17, 30]. É ainda durante este conflito (1640-1668) que se dá início à construção da Enfermaria da Ordem, da Sala dos Cavaleiros e da Botica Nova, no lado Norte e Nordeste do castelo [11, 17], obras de estilo despojado e simples que serão concluídas no final do século XVII (1686-1690 [9]), já no reinado de D. Pedro II (1648-1706, rei desde 1683). Na sequência destas obras é acrescentado um segundo andar no flanco Norte do Claustro da Hospedaria, fazendo ligação à Enfermaria, já nos princípios do século XVIII [17].

Estas são as últimas obras de relevo realizadas no convento/castelo e que conferiram ao lado Norte o aspecto que actualmente apresenta. Com a Enfermaria (na portaria filipina), a Botica sobre a antiga muralha, estendendo-se até ao antigo paço real e a Sala dos Cavaleiros (ou Sala de Cirurgia [13]) no vértice, fazendo a ligação entre ambas as construções, no sítio onde estava o cubelo Nordeste do antigo castelo, fecha-se o edificado conventual a Norte, encerrando todo o conjunto numa nova “muralha”, mas agora de edificios, símbolo da secularização e dos novos tempos [17, 31].

Mais tarde, em 1789, a Ordem de Cristo foi novamente reformada, agora por D. Maria I, que a consagra como instituição monástico-militar cujos membros têm carácter laico [9, 11]. Mas durante o século XIX, esse estatuto desaparecerá quando a ordem deixar de existir enquanto ordem militar. Efectivamente, com o advento da Revolução Francesa e as invasões napoleónicas (cujas tropas ocuparam o Convento de Cristo, em 1811, provocando estragos [9]), os ideais liberais começam a fazer-se sentir em Portugal. Assim, em 1834, no reinado de D. Maria II, com a revolução liberal triunfante da Guerra Civil, as ordens religiosas masculinas são extintas, pelo que a Ordem de Cristo sofre, inevitavelmente, o mesmo destino [9, 11, 23, 30]. Contudo a rainha decide mantê-la como Ordem Honorífica, situação que ainda se mantém nos dias de hoje, apesar de alguns percalços no princípio do século XX [11, 23].

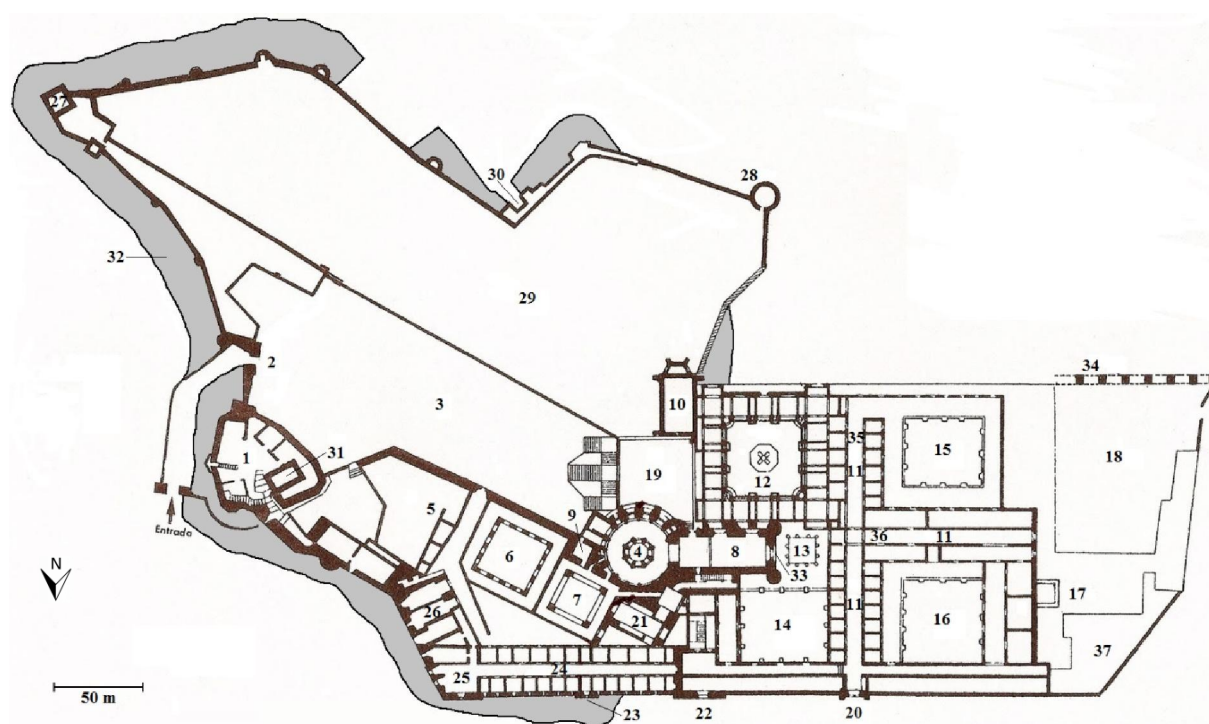
Na sequência da extinção das ordens religiosas grande parte dos seus bens é expropriada e vendida em hasta pública. Nesse contexto, em 1838, é posto à venda um lote de bens imóveis da Ordem de Cristo em Tomar, correspondendo a cerca de 40 % da área bruta construída, o qual foi comprado (por valores irrisórios), por um influente político liberal, António Bernardo da Costa Cabral, que veio a ser Conde de Tomar [9, 11, 17].

A parte vendida incluía a Cerca conventual, a Sul, (e respectiva parte florestal e agrícola), o recinto da antiga Almedina e as edificações na zona Sudoeste do convento, junto ao Claustro dos Corvos e no Pátio dos Carrascos [11, 17, 30]. Costa Cabral constituiu aí residência, adaptando para tal a ala Oeste do Claustro dos Corvos, transformando-a em palacete neoclássico, típico do século XIX, enquanto as dependências agrícolas foram instaladas no Pátio dos Carrascos [11, 17]. Aqui viveram os seus descendentes durante cerca de um século, entre 1843 e 1934, altura em que o Estado readquiriu todas as propriedades [17].

A parte que não foi vendida manteve-se em poder da Coroa, tendo tido várias utilizações. Ainda no século XIX (1871), a antiga Enfermaria e dependências similares e adjacentes são entregues ao Exército para ser utilizadas como Hospital Militar [11], o que se verifica entre 1909 e 1993 [17]. Depois da implantação da República (1910), o Estado utilizará todos os espaços, à excepção da Charola e Nave Manuelina [30], sendo que em 1917 todo o conjunto, menos o espaço religioso (que continuava a ser utilizado para tal [30]), era ocupado pelo Ministério da Guerra [9]. Ainda no princípio do século XX instalou-se uma companhia da Guarda Nacional Republicana em partes dos claustros da Hospedaria e da Micha, aí se mantendo até 1935 [17, 30]. A partir de 1921 o Claustro da Micha e algumas dependências do Claustro da Hospedaria, que tinham servido até então como residência para funcionários públicos (civis e militares) passaram para ser utilizadas pelo Seminário das Missões Ultramarinas [11, 17, 30], situação que se manteve até meados dos anos 80 do século passado,

altura em que o Estado reassumiu a plena posse do Conjunto Monumental designado por Convento de Cristo [11]. No entanto apenas em Março de 2002, o Instituto Português do Património Arquitectónico (IPPAR), tomou posse das últimas instalações que ainda não tutelava (Enfermaria e Botica), reunindo-se novamente, após mais de 150 anos, toda a parte urbana do conjunto monumental, sob a jurisdição de uma única entidade estatal [17].

Actualmente, o complexo monumental que é o Convento de Cristo, apresenta-se como se indica na figura 28.



Legenda:

1 – Castelo (pátio amuralhado)	14 – Claustro da Hospedaria	26 – Botica
2 – Porta do Sol	15 – Claustro dos Corvos	27 – Torre de D. Catarina
3 – Praça de Armas	16 – Claustro da Micha	28 – Torre da Condessa
4 – Charola	17 – Claustro das Necessárias	29 – Almedina
5 – Paços do Infante	18 – Pátio dos Carrascos	30 – Porta da Almedina
6 – Claustro das Lavagens	19 – Terreiro	31 – Torre de Menagem
7 – Claustro do Cemitério	20 – Janela Norte do Dormitório	32 – Alambor (a cinzento)
8 – Nave Manuelina	21 – Sacristia Nova	33 – Janela Manuelina
9 – Capela de São Jorge	22 – Portaria Nova	34 – Aqueduto
10 – Casa do Capítulo (incompleta)	23 – Janela da Enfermaria	35 – Refeitório (1º piso)
11 – Dormitórios (2º e 3º pisos)	24 – Enfermaria	36 – Cozinha (1º piso)
12 – Claustro Principal	25 – Sala dos Cavaleiros	37 – Pátio dos Carneiros
13 – Claustro de Santa Bárbara		

Figura 28 – Planta do conjunto monumental Convento de Cristo na actualidade (adaptado de [13, 32])

3. Argamassas antigas

Argamassas são materiais de construção obtidos por mistura íntima de grãos de areia unidos por um ou mais ligantes e água, de forma a ter-se um aglomerado sólido com propriedades de aderência e endurecimento, qual “rocha artificial” [33-38].

Desde que a Humanidade começou a construir estruturas para seu uso e benefício, começou a utilizar argamassas. As mais antigas evidências que se conhecem da utilização de argamassas de cal têm cerca de 12000 a 10000 anos: em Nevoli Çori, na actual Turquia, foram encontrados restos de argamassas de cal em pavimentos que remontam a 10000 a. C. - 8000 a. C. [33], na Palestina encontraram-se também provas da utilização de argamassas, nomeadamente nas paredes da cidade de Jericó, que datam de cerca de 8000 a. C. - 7000 a. C. e ainda na Turquia, na região da Anatólia, em Çatal Huyuk foram encontradas em construções datadas de 7500 a. C. - 6000 a. C. [33, 34, 39].

Estas argamassas à base de cal representaram um avanço em relação à lama e barro misturado com água anteriormente utilizado, pois este “novo” componente conferia-lhes melhor resistência, durabilidade, versatilidade e aplicabilidade, devido às reacções químicas que podia promover. Por volta do século XV a. C. começou também a utilizar-se gesso nas argamassas, sendo os Egípcios apontados como os primeiros a fazê-lo [40].

A descoberta de que a queima da pedra calcária antes da mistura com a areia e a água produzia um material mais durável do que a argamassa de cal que não fora queimada, deu novo impulso às técnicas de construção, já que, em certas circunstâncias, permitia obras em ambientes marinhos e fluviais, e mesmo debaixo de água, sem contacto com ar [41].

Atribui-se aos Gregos as primeiras utilizações de cal calcinada, para argamassas de revestimento [33, 41, 42]. Aproveitando as cinzas da erupção do vulcão Thera na ilha de Santorini (1500 a.C.), que adicionaram em proporções adequadas às argamassas de cal, esta civilização criou um material que se revelou de grande qualidade e resistência [3, 33, 39, 40], apesar de a sua utilização ter sido relativamente limitada [33].

Os Romanos reconheceram a superior qualidade das argamassas gregas (o próprio Vitrúvio as elogia no seu famoso Tratado de Architectura [3]) e adoptaram-nas, o que lhes permitiu construir por todo o seu vasto império um conjunto de enormes construções (como por exemplo, aquedutos, anfiteatros e cisternas, que ainda hoje perduram), com novas soluções técnicas [33, 40]. Apesar não terem sido os primeiros a adicionar aditivos vulcânicos às argamassas, os Romanos têm o mérito de ter desenvolvido e melhorado as técnicas de produção de argamassas de grande resistência e durabilidade, capazes de endurecerem em contacto com

a água [39, 43]. Entre os vários materiais adicionados pelos romanos estavam areia ou rocha vulcânica proveniente da região de Pozzuoli, localizada na bacia de Nápoles, a qual depois de moída e adicionada na proporção adequada, conferia às argamassas as propriedades pretendidas. Estes aditivos passaram, assim, a ser designados por “pozzolanas”, devido ao seu local de origem – Pozzuoli, nome que se generalizou a outros tipos de aditivos com propriedades semelhantes, como pó ou fragmentos de tijolo [40-43]. Estas argamassas romanas, conhecidas como “opus caementicium” [39, 44], foram empregues em todo o império, disseminando assim a sua utilização [35].

Com a queda do Império Romano do Ocidente e a consequente desagregação civilizacional, muitos destes conhecimentos perderam-se [33, 43]. Contudo as argamassas à base de cal continuaram a ser largamente utilizadas durante a Idade Média e épocas seguintes, embora a sua qualidade tenha, por vezes, diminuído, variando em função da época e do local [3, 33, 39]. Apesar da obra de referência sobre construção e argamassas romanas (Os Dez Livros de Architectura, de Vitruvius, arquitecto romano do século I a. C.) se ter perdido, só tendo sido “redescoberto”, no início do século XV [45], as argamassas de cal continuaram a ser utilizadas durante toda a Idade Média, produzidas com base na transmissão oral, de geração em geração, dos conhecimentos romanos.

As argamassas à base de cal continuaram a ser utilizadas na construção de edifícios até ao século XIX, altura em que o aparecimento de cimentos artificiais (como cimento Portland, descoberto por Joseph Aspidin, em 1824), as veio substituir gradualmente, pois este novo material endurecia mais depressa e apresentava desempenhos mecânicos superiores [3, 35, 40].

Dado que o cimento é um material moderno, consideram-se argamassas antigas aquelas que não têm cimento Portland, ou seja argamassas à base de cal (logo anteriores ao século XIX) [37, 46].

3.1. Constituição das argamassas antigas

Numa argamassa as partículas inertes (os agregados) vão ser “coladas” por acção de materiais designados genericamente por ligantes (ou aglomerantes), obtendo-se no final uma estrutura consistente. Podem adicionar-se também certos elementos (os aditivos), para conseguir que a mistura apresente determinadas propriedades. Adiciona-se ainda água, que permite misturar estes componentes e ajudar a moldar a pasta formada.

3.1.1. Agregados

Os agregados são materiais pouco porosos que funcionam como enchimento, sendo o esqueleto da argamassa, a qual adquire a sua coesão pela ligação destes constituintes com os ligantes, formando assim um conjunto sólido suficientemente duro e resistente [33, 47].

Como agregados utiliza-se geralmente areia (a maioria dos casos), mas também se pode usar cascalho, gravilha ou material cerâmico fragmentado. Como estes componentes são geralmente o constituinte maioritário de uma argamassa, as suas características influenciam significativamente as propriedades finais da argamassa [33, 36]. Nas argamassas antigas, os materiais mais utilizados como agregados eram a areia de pedreiras e a areia dos rios peneirada [36, 46, 48].

A primeira referência conhecida ao uso de areias para construção aparece no Tratado de Vitruvius, onde se indicam as qualidades e características que estas devem apresentar, informações que foram passando de geração em geração. Vitruvius não define propriamente o que é a areia, mas descreve os vários tipos então conhecidos e a respectiva utilização, recomendando em que situações deveriam ser usadas e porquê [38].

Actualmente sabe-se que as areias são materiais de origem mineral provenientes da desagregação das rochas (por erosão, acção do vento ou da água) [33, 38, 49, 50].

Sendo as areias materiais rochas sedimentares detríticas não consolidadas [51] pode-se recorrer à escala de Wentworth para as classificar em termos de dimensões. Nessa escala, considera-se que uma areia é um material cujo limite dimensional inferior é 63 μm [51, 52]. Já quanto à dimensão máxima, o limite não é consensual, havendo quem considere 2 mm [52], embora nos normativos referentes a agregados para construção civil se considere 4 mm [53]. Assim, uma areia será um conjunto de partículas cujas dimensões se situam entre 0,063 mm e 4 mm. A areia pode ainda subdividir-se em fina, média e grosseira, consoante o tamanho do grão no intervalo anteriormente referido [50, 52]. A granulometria das areias influencia as propriedades da argamassa; grãos de maiores dimensões dão origem a argamassas de maior porosidade, enquanto as de menor tamanho conduzem a argamassas mais impermeáveis à água [47, 54].

Sendo uma fracção granulométrica específica do solo, as areias distinguem-se de outros materiais que, pelas dimensões não são considerados como tal. No caso de partículas com dimensões superiores a 4 mm, estamos na presença de cascalho. Se o seu tamanho for inferior a 63 μm , teremos silte (dimensões entre 4 - 63 μm) e partículas com dimensões abaixo de 4 μm classificam-se como argilas [52, 53].

Quimicamente falando, existem dois tipos principais de areias: siliciosas (onde se incluem as quartzosas e as graníticas) e calcárias [33]. As mais comuns são as quartzosas, maioritariamente constituídas por quartzo (dióxido de silício, SiO_2), o que explica a grande resistência deste material aos agentes externos. Outros constituintes que possam estar presentes numa areia (feldspatos mais ou menos alterados, micas e outros minerais) dependem da rocha de onde a areia provém e das acções a que foi submetida durante o seu processo de formação [33, 38, 50].

A cor de uma areia depende da sua composição mineralógica; as siliciosas e as calcárias apresentam cor branca, enquanto as basálticas são negras. A presença de compostos de ferro confere às areias coloração amarelada ou esverdeada [49, 51].

A origem de uma areia é importante em termos de qualidade de uma argamassa, já que as suas características dependem de onde foram extraídas. Conforme o local onde se acumulavam em maior quantidade, as areias foram, desde a Antiguidade, divididas em três tipos: areia de rio, de mar ou de jazida [38].

As areias provenientes de um ambiente fluvial contêm, além do componente principal (quartzo), micas, feldspatos, piroxenas e outros materiais. As dimensões, forma e natureza dos grãos variam em função da distância percorrida, sendo angulosos quando foram sujeitos a pouco transporte (pouco rolados e poucos choques) e mais arredondados quando o percurso desde a origem é maior. Têm algum brilho por terem sido lavados pela água, o que faz com que estas areias estejam normalmente isentas de argilas [49, 51].

As areias provenientes do mar têm um grão brilhante, polido, fino e homogéneo, devido às grandes distâncias percorridas e à constante agitação devida à ondulação. As características destas areias variam consoante as rochas que as originaram, sendo habitual a presença de restos de conchas e é comum conterem sais [51], pelo que a sua utilização em argamassas implica que sejam bem lavadas [38, 54].

As areias de jazidas são, habitualmente, mais ásperas, podendo conter mais impurezas, nomeadamente argilas [33, 51], o que pode ser indesejável [33, 54].

É, assim, importante que as areias a utilizar na preparação da argamassa estejam o mais possível limpas, já que a presença de impurezas como argilas irá dificultar o contacto do ligante com os grãos de areia, impedindo uma boa aderência com consequências a nível da resistência da argamassa. Também a presença de sais (como sulfatos, cloretos ou nitratos) deve ser evitada pois poderão reagir com o ligante, impedindo a sua actuação adequada [47].

As areias de grão anguloso e áspero são consideradas, habitualmente, as mais indicadas para as argamassas, pois permitem melhor adesão do ligante. No entanto a sua utilização pode

levar a necessidade de se utilizar mais água durante a amassadura, o que pode fazer a resistência da argamassa diminuir [33].

A utilização de agregados em argamassas tem, pois, a ver com a estabilidade e resistência que proporcionam à mistura, sem contudo reagirem quimicamente com o ligante, já que as areias quase não apresentam reactividade, sendo por isso consideradas inertes. No entanto a sua presença na mistura, ao separar as partículas de ligante (habitualmente a cal, para argamassas antigas), facilita a carbonatação deste e, em simultâneo, permite minimizar eventuais retrações da pasta [33, 38].

3.1.2. Ligantes

Os ligantes são materiais que, tendo a capacidade de aderir aos agregados, são utilizados na preparação de argamassas para precisamente os “colar”, ligando toda a mistura e promovendo a sua aglomeração, de modo a permitir obter uma pasta suficientemente plástica para ser trabalhada e que ao longo do tempo vão sofrer transformações químicas que contribuem para que a pasta endureça [42, 54].

Os materiais usados como ligantes podem ter origem mineral ou orgânica. Os primeiros são produzidos a partir de rochas naturais, contendo elementos químicos como cálcio, silício ou alumínio, enquanto os orgânicos podem ser hidrocarbonetos ou resinas sintéticas [33].

Os ligantes podem ser classificados em função da necessidade ou não de água para o endurecimento da mistura que integram. Assim, teremos, respectivamente, ligantes hidrófilos e hidrófobos. Os hidrófilos correspondem, pois, aos ligantes que, tendo afinidade com a água, quando misturados com esta formam uma pasta que endurece, enquanto nos hidrófobos, porque repelem a água, esta não é necessária para o endurecimento da argamassa, sendo-lhe resistente uma vez endurecida [54].

Os ligantes hidrófilos correspondem aos minerais, que são os mais utilizados em argamassas e neles se incluem materiais como a cal, o gesso, o barro e cimento moderno. Os orgânicos são os hidrófobos, sendo a sua aplicação sobretudo em impermeabilizações. Exemplos destes materiais são os betumes, o alcatrão ou as resinas sintéticas [33, 54].

Dentro dos ligantes hidrófilos distinguem-se ainda os ligantes aéreos, que quando misturados com água formam uma pasta que endurece ao ar (não o conseguem dentro de água), como é o caso da cal aérea e do gesso e os ligantes hidráulicos, que conseguem endurecer tanto ao ar como dentro de água, resistindo à sua acção, como é o caso das cals hidráulicas e do cimento [33, 36, 42, 54]. Na figura 29 apresenta-se esquematicamente a classificação descrita.

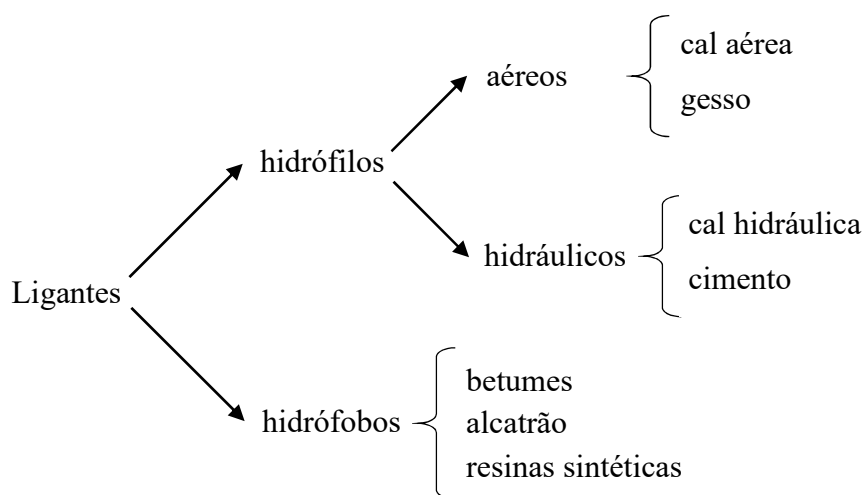


Figura 29 – Classificação dos ligantes de uma argamassa (adaptado de [33, 54])

Os ligantes mais utilizados nas argamassas antigas eram a cal e o gesso. Embora pudessem, por vezes, ser usados em simultâneo, a cal era o ligante mais habitual [38, 40, 55, 56].

3.1.2.1. Cal

Numa argamassa a cal vai formar, por acção da água, uma mistura pastosa que envolve os agregados, penetrando nas reentrâncias e vazios existentes no conjunto, ligando os vários componentes, essencialmente devido à sua recristalização e reacção química com o dióxido de carbono do ar. À medida que a água vai evaporando, vão-se formando cada vez mais e maiores cristais, o que faz a argamassa endurecer, obtendo-se uma “rede tridimensional” de elevada resistência que suporta os agregados e mantém a integridade da estrutura [57].

A primeira referência conhecida do uso da cal como ligante em argamassas antigas encontra-se no tratado de Vitruvius. Apesar das informações aí referidas serem um pouco difíceis de interpretar, é claro que, para o mestre romano, a cal obtinha-se a partir de rochas calcárias [38]. Efectivamente, cal é o nome genérico de um tipo de material utilizado como aglomerante (ligante) em argamassas, existente sob diversas formas e que resulta da calcinação de rochas calcárias, dependendo as suas características da matéria-prima utilizada e do processo de fabrico [42].

Actualmente, considera-se que a cal corresponde a “um material abrangendo quaisquer formas físicas e químicas, sob as quais pode aparecer o óxido de cálcio (CaO), o óxido de magnésio (MgO) e/ou os hidróxidos de cálcio e magnésio (Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2)” [58]. Quando utilizada na forma de óxido, tem-se cal viva (também chamada de cal virgem) e na forma de

hidróxido, cal extinta, apagada ou hidratada [3, 38]. Geralmente a cal viva não é utilizada directamente na construção. O óxido é transformado em hidróxido por reacção com a água (operação extremamente exotérmica que se designa por extinção da cal), obtendo-se então o aglomerante a utilizar. À cal assim obtida chama-se genericamente cal extinta; quando a extinção se realiza no local da obra, chama-se cal apagada ao produto obtido e se a hidratação for feita a quando da produção toma a designação de cal hidratada [42].

De acordo com a NP EN 459-1:2011, existem vários tipos de cal para construção, classificáveis em função da sua constituição (ver figura 30) [3, 59].

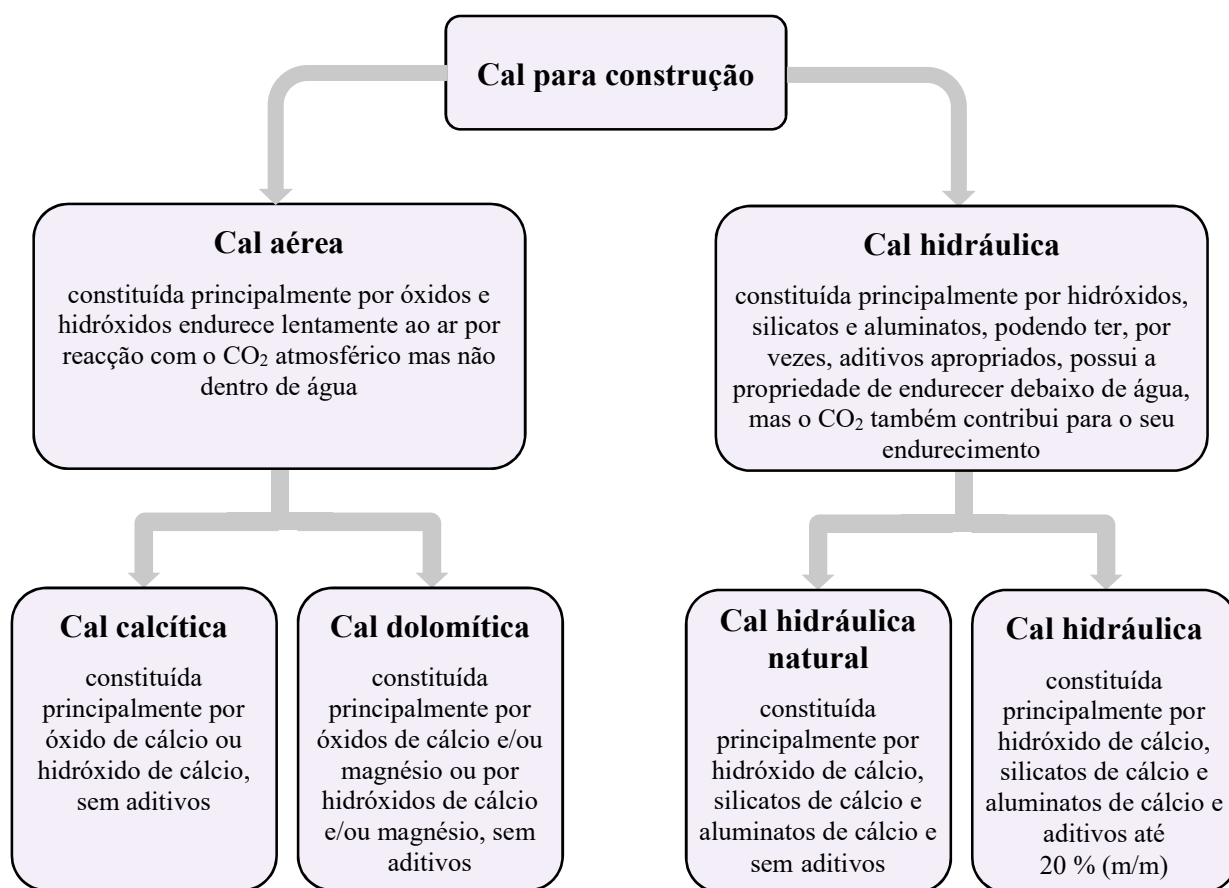


Figura 30 – Tipos de cal para construção (adaptado de [3, 58, 59])

3.1.2.1.1. Cal aérea

Uma cal dita aérea é um ligante constituído principalmente por óxidos de cálcio e/ou de magnésio e/ou hidróxidos de cálcio e/ou de magnésio, que endurece lentamente por exposição ao ar, mas não quando em contacto com a água, podendo existir na forma de cal viva (óxidos) ou de cal apagada (hidróxidos) [54, 58].

A cal aérea é obtida por decomposição térmica de rochas calcárias com elevado grau de pureza (teor máximo de impurezas de 5 %). Se o principal constituinte dessas rochas (teor

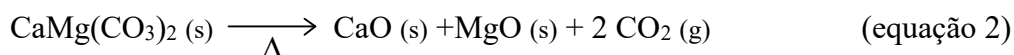
mínimo de 95 %) for o carbonato de cálcio (CaCO_3) esta designa-se calcítica, obtendo-se assim uma cal calcítica. No caso se ter uma rocha com carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), a rocha diz-se dolomítica, razão pela qual a cal obtida a partir desta é chamada de dolomítica [3, 33].

O teor de impurezas presentes nos calcários que originam as cais, confere-lhes características próprias. Quando a rocha inicial é muito pura (teor mínimo de 99 % em carbonatos), a cal produzida é chamada de gorda, pois é facilmente trabalhável e bastante macia, apresentando cor branca. Se os calcários utilizados tiverem teores de argila e de outras impurezas compreendidas entre 1 e 5 %, a cal é magra, a sua cor é acinzentada e não é tão fácil de trabalhar nem tão macia como as gordas [33, 42, 54].

O processo de obtenção da cal calcítica começa com a calcinação dos calcários, em fornos, a temperaturas entre os 800 °C e os 1000 °C, normalmente à volta dos 900 °C. Numa fase inicial a rocha liberta a água que contém [33] e só aos 900 °C começa realmente a decomposição do carbonato de cálcio, fenómeno endotérmico (equação 1) [3, 33, 42, 54, 60].



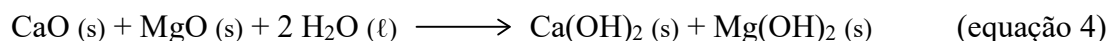
Quando existe magnésio (rocha dolomítica), a temperatura de calcinação diminui para os 400 - 500 °C (quanto maior a quantidade de magnésio mais baixa será a temperatura), sendo o seu processo de decomposição igualmente endotérmico e similar ao do das rochas cálcicas (equação 2) [33].



Os óxidos obtidos na calcinação correspondem aos constituintes predominantes do material que se designa habitualmente por cal viva. A cal viva é um produto sólido de cor branca que se apresenta na forma de blocos de grandes dimensões ou de pó e é extramente reactiva com a água, razão pela qual o seu manuseamento pode ser perigoso e, conseqüentemente, o seu armazenamento deve ser feito adequadamente [42, 54].

Antes de ser utilizada como material de construção a cal viva é apagada, ou seja, é feita reagir com água, obtendo-se assim os hidróxidos (cal apagada). A reacção é rápida, expansiva e fortemente exotérmica, podendo alcançar-se temperaturas superiores a 100 °C (equações 3 e 4, respectivamente para cal viva calcítica e cal viva dolomítica) [3, 33, 42].

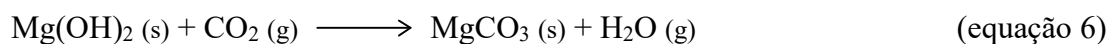
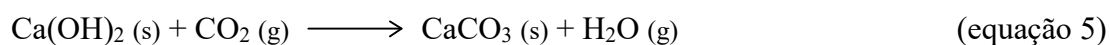




A hidratação da cal viva pode ser feita por dois processos: por aspersão ou por imersão. Na aspersão a extinção da cal viva é feita utilizando apenas a água necessária para que a reacção ocorra. A cal hidratada é obtida na forma de pó. Na imersão adiciona-se água em excesso; os blocos de cal viva são mergulhados em água, obtendo-se a cal hidratada na forma de pasta [33, 54]. Este método é ainda o mais usado em Portugal [3], já que a cal quando armazenada desta forma não perde qualidades com o tempo, antes pelo contrário [33].

As cals dolomíticas que apresentem teores apreciáveis de impurezas, nomeadamente silício, não podem ser armazenadas na forma de cal hidratada, pois corre-se o risco de endurecerem devido à presença da água [33].

Depois de aplicada, o endurecimento de uma cal aérea faz-se em duas fases. Na fase inicial (que se designa por presa) a água em excesso evapora, verificando-se perda de fluidez e de plasticidade da pasta, ficando esta firme mas ainda ligeiramente moldável. Posteriormente dá-se a fase de carbonatação, correspondente à reconversão do hidróxido em carbonato, por acção do dióxido de carbono do ar (ver equações 5 e 6), fenómeno que é exotérmico [42, 54].



A carbonatação de uma cal aérea decorre em vários passos. Inicialmente ocorre a difusão do CO_2 através dos poros da argamassa, dissolvendo-se este na água da pasta, onde está dissolvido o Ca(OH)_2 / Mg(OH)_2 , permitindo assim que se dê a reacção que conduzirá à formação do CaCO_3 / MgCO_3 que irão depois cristalizar. A formação destes cristais origina uma estrutura tridimensional que confere resistência mecânica à argamassa [3, 61].

Este processo da carbonatação é muito lento (pode demorar anos), ocorrendo de fora para dentro da argamassa a partir da superfície exterior, dependendo a sua velocidade de factores como a temperatura, a porosidade e humidade da pasta. A carbonatação conduzirá ao endurecimento do ligante, provocando o aumento da sua resistência mecânica de forma contínua ao longo do tempo até que terminem as reacções químicas nele envolvidas. Como o endurecimento depende do ar atmosférico dá-se ao ligante o nome de cal aérea [3, 42, 54].

Com a carbonatação do ligante “fecha-se” o ciclo da cal, que começou precisamente com os carbonatos das rochas como matéria-prima. Este ciclo é indicado de forma esquemática na figura 31 para a cal calcítica e na figura 32 para a cal dolomítica.

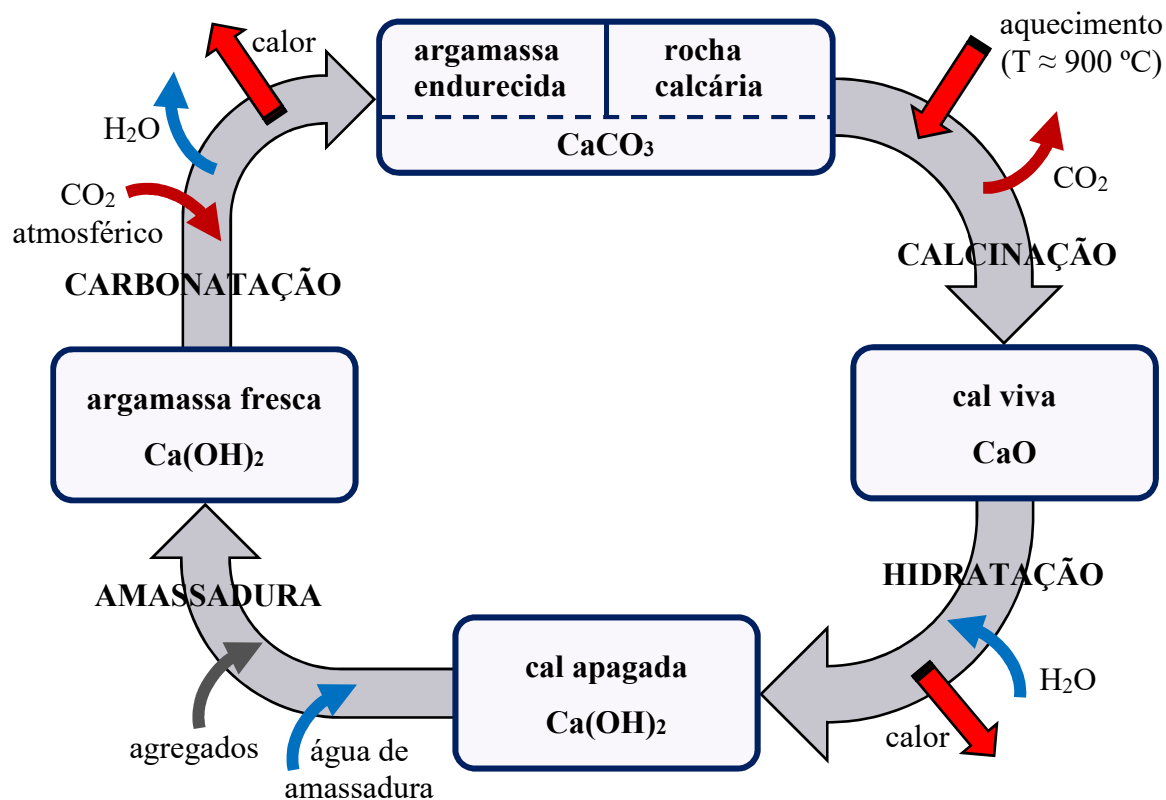


Figura 31 – Ciclo da cal calcítica (adaptado de [36, 37, 62-64])

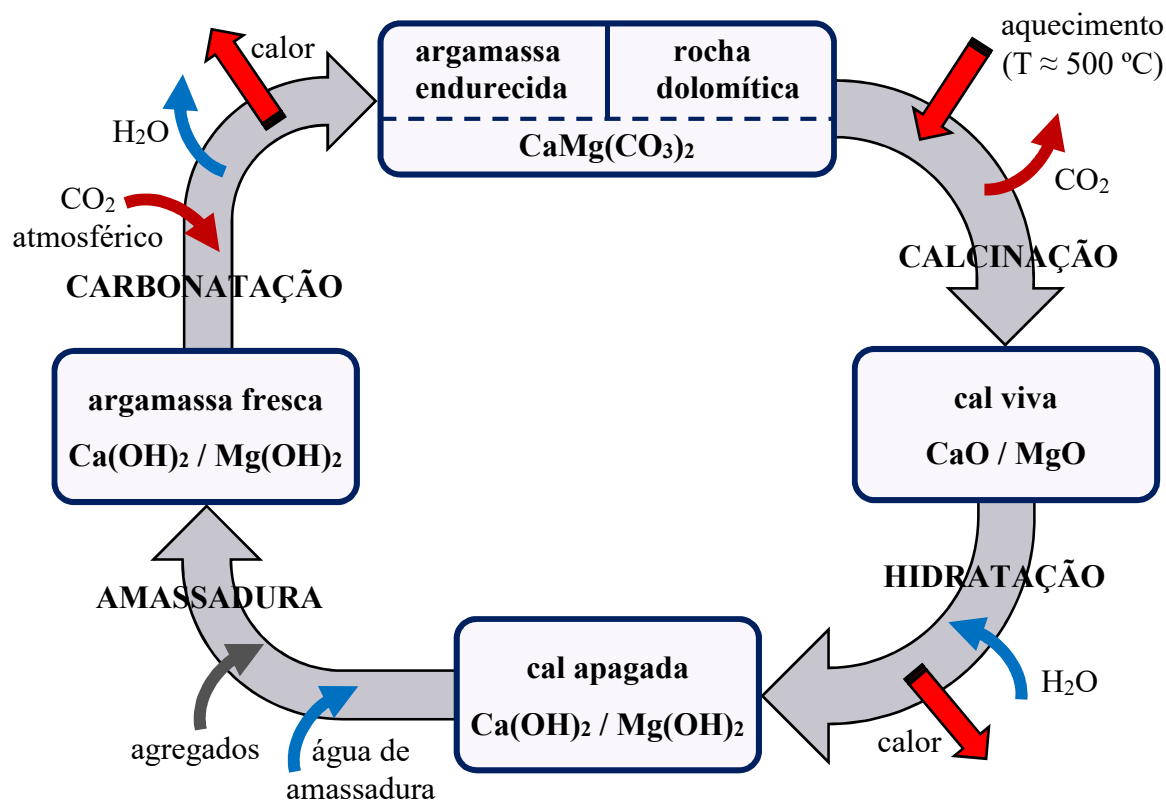


Figura 32 – Ciclo da cal dolomítica (adaptado de [62, 64])

3.1.2.1.2. Cal hidráulica

A designação cal hidráulica aplica-se a um tipo de ligante obtido a partir de rochas calcárias impuras, contendo um teor significativo de argila (entre 8 e 20 %) – os chamados calcários margosos ou margas [3, 42, 54]. Sendo uma argila constituída por sílica e alumina, entre outros compostos [35, 65], compreende-se que uma cal hidráulica apresente na sua constituição essencialmente hidróxido de cálcio (resultante do carbonato de cálcio), silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio, estes dois últimos devidos à argila [42, 54, 58, 59]. Este produto tem a propriedade de endurecer sob a água (sendo, portanto, um ligante hidráulico), embora, porque contém hidróxido de cálcio, a reacção de carbonatação com o dióxido de carbono atmosférico seja também parte do processo de endurecimento [42, 58, 66]. Trata-se, portanto, de um material com características bastante diferentes das da cal aérea, podendo ser considerado como intermédio entre esta e o cimento, sendo mais próxima deste último [42].

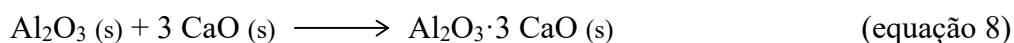
Se a cal for obtida apenas a partir da cozedura de margas, sem adição de qualquer material, é considerada uma cal hidráulica natural. Se forem adicionados materiais apropriados para reforçar o seu carácter hidráulico (até um máximo de 20 % em massa de aditivos), obtém-se o que se chama uma cal hidráulica artificial, também designada apenas por cal hidráulica [33, 42, 58, 59].

O fabrico da cal hidráulica por cozedura da pedra calcária é feito em fornos, desenvolvendo-se em várias etapas, consoante a temperatura.

Entre os 500 °C e os 700 °C ocorre a desidratação da argila [3, 42]. Por volta dos 850 - 900 °C dá-se a decomposição do carbonato de cálcio, originando o óxido de cálcio – cal viva (equação 1) [3, 42, 54].



A partir dos 1000 – 1100 °C parte do óxido de cálcio entretanto formado reage com a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) da argila, originando silicato de cálcio ($\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{CaO}$) e aluminato de cálcio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO}$) (equações 7 e 8, respectivamente) [3, 33, 42, 54, 59].



Obtém-se, assim, uma mistura de silicatos, aluminatos e óxido de cálcio (que não reagiu), este último com um teor entre 3 e 10 % (m/m) [3, 54]. A cal viva presente deve ser extinta,

originando Ca(OH)_2 (equação 3), não só para evitar os perigos do seu manuseamento, mas também para provocar a pulverização do material obtido. A extinção deve ser feita por aspersão, usando o mínimo possível de água, já que se esta estiver em excesso irá reagir com os aluminatos e silicatos, levando a um endurecimento precoce. Aproveita-se ainda o facto de esta reacção ser fortemente exotérmica e expansiva para conseguir reduzir o tamanho dos grãos, pulverizando-os [3, 33, 54].

Ao ser aplicada, a cal hidratada inicia um processo de endurecimento que, começando com a evaporação da água de amassadura, se desenvolve em duas fases, a primeira predominantemente hidráulica e a segunda, mais demorada, aérea, desenvolvendo-se da superfície para o interior [33, 54, 59].

Na fase hidráulica, os silicatos e aluminatos reagem com a água hidratando-se. Ao hidratarem, estes compostos cristalizam, formando uma rede cristalina tridimensional que dá presa à pasta e promove o desenvolvimento da sua resistência mecânica. A reacção que conduz à formação dos silicatos e aluminatos de cálcio hidratados é exotérmica e não necessita da presença de ar, ocorrendo mesmo num meio submerso, o que faz com que a cal hidráulica seja um ligante hidráulico, já que tem a capacidade de endurecer e manter a resistência mesmo dentro de água [33, 39, 54, 59]. Esta fase é relativamente curta (menos de um mês), sendo tanto menor quanto maior for a hidraulicidade da cal, ou seja o seu teor em silicatos e aluminatos [42].

A segunda fase corresponde à carbonatação do hidróxido de cálcio existente na pasta por acção do dióxido de carbono atmosférico, originando carbonato de cálcio (equação 5), num processo em tudo idêntico ao já descrito para a cal aérea [33, 39, 54, 59]. Esta fase é mais demorada que a anterior [59].

3.1.2.2. Gesso

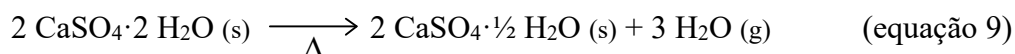
Gesso é, num sentido geral, a designação comum que é dada a uma família de ligantes aéreos utilizados desde a antiguidade, sobretudo nos países de clima seco [42]. Este tipo de material foi introduzido na Península Ibérica no século VIII depois de Cristo com a chegada dos árabes, dado que existia na zona magrebiã do Norte de África de onde eram provenientes, tendo-se depois difundido o seu uso em argamassas pelo resto da Europa, misturado com alguns aditivos e por vezes também com cal [3, 39].

O gesso corresponde a um tipo de ligantes constituídos essencialmente por uma mistura de sulfatos de cálcio (anidro e com diferentes graus de hidratação). Na natureza encontra-se em terrenos sedimentares, existindo sob a forma de vários minerais, dos quais os mais relevantes

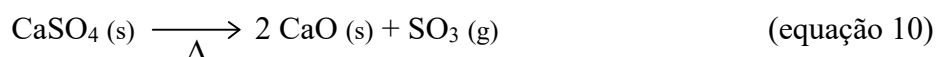
são a anidrite (sulfato de cálcio anidro, CaSO_4) e a gipsite, também designada simplesmente por gesso (sulfato de cálcio di-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) [42, 54]. Além do sulfato de cálcio, principal constituinte destes minerais, podem ainda existir impurezas como sílica, alumina, óxidos de ferro, carbonatos de cálcio e magnésio [67, 68].

A produção de gesso para utilização em construção é feita habitualmente a partir da calcinação da gipsite, em fornos apropriados. Depois de triturada, a matéria-prima é submetida a tratamento térmico, originando produtos diversos, com diferentes graus de hidratação e propriedades, consoante a temperatura de cozedura [42, 54, 67, 68].

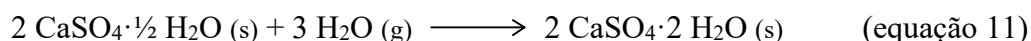
A temperaturas da ordem dos 150 °C ocorre a desidratação parcial da gipsite, formando-se o sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), conhecido como gesso de Paris ou gesso rápido (o gesso mais correntemente usado em construção, de presa rápida) [42, 54], de acordo com a reacção endotérmica indicada na equação 9 [36, 68].



Continuando o aquecimento ir-se-á obter, entre os 170 °C e os 250 °C, o sulfato de cálcio anidro, que endurece muito rapidamente quando em contacto com água. O produto obtido no intervalo 400 °C – 600 °C, corresponde a um sulfato anidro e insolúvel em água (e que por isso não faz presa na sua presença). Só para temperaturas acima dos 1000 °C se obtém o chamado gesso hidráulico, que é um ligante de presa lenta [42, 54], resultante da decomposição do sulfato de cálcio anidro em óxido de cálcio e trióxido de enxofre, sendo a cal (CaO) a responsável pelo lento processo de endurecimento [67] (equação 10).



A quando da aplicação do gesso de Paris faz-se a adição de água, que vai tornar a pasta moldável, enrijecendo esta posteriormente, de forma rápida. O endurecimento é devido à combinação do sulfato de cálcio hemi-hidratado com a água adicionada, resultando na hidratação deste, formando-se novamente o sulfato de cálcio di-hidratado, numa reacção exotérmica (equação 11), que é a inversa da da produção do gesso [36, 67, 68].



Sendo o sulfato com menor grau de hidratação mais solúvel em água, vai dissolver-se nesta quando são misturados, reagindo. Da reacção resulta um sulfato menos solúvel, pelo que ao fim de algum tempo irá precipitar, por se ter atingido a saturação da solução, levando à

formação de uma rede cristalina de sulfato de cálcio di-hidratado. Os cristais formados, em forma de longas agulhas, interpenetram-se, dando consistência ao conjunto, resultando numa estrutura rígida [42, 54, 68].

3.1.3. Aditivos

Os aditivos (ou adjuvantes) são materiais (orgânicos ou inorgânicos) que se adicionam, finamente moídos, às argamassas, em quantidades relativamente pequenas (menos de 10 % da massa do ligante), durante a amassadura, com o intuito de melhorar a sua qualidade [69].

Como aditivos orgânicos utilizou-se, ao longo dos tempos, uma grande variedade de materiais como gorduras animais ou vegetais (azeite ou sebo, por exemplo), leite coalhado, clara de ovo, sangue, tanino, resina, palha, pêlos de animais, excrementos ou cerveja, entre outros, cuja presença altera as propriedades da argamassa, melhorando a sua trabalhabilidade, consistência, retracção mecânica, durabilidade ou resistência ao efeitos do clima, consoante o que foi adicionado [38, 39, 48]. A principal desvantagem da utilização deste tipo de aditivos tem a ver precisamente com a sua natureza orgânica, pois pode conduzir à proliferação de agentes biológicos nas argamassas, incentivando a sua biodeterioração, por formação, por exemplo, de bolores. Hoje em dia, estes aditivos entraram em desuso, recorrendo-se a materiais sintéticos mas cujos objectivos são os mesmos dos pretendidos na antiguidade [48].

Quanto aos aditivos inorgânicos, destacam-se os materiais pozolânicos, que podem ser de origem natural (provenientes de erupções vulcânicas ou de argilas cozidas naturalmente pela lava incandescente) ou de origem artificial (subprodutos industriais, como é o caso de cinzas resultantes da combustão da hulha ou material cerâmico moído, proveniente, por exemplo, de telhas ou tijolos) [33, 35, 39, 70, 71, 72].

Os aditivos do tipo pozolânico foram muito utilizados através dos tempos, especialmente pelos Romanos [33, 39, 71, 72], sendo inclusive referidas por Vitruvius como materiais que alteravam as características das argamassas de cal aérea [33], conferindo-lhes propriedades hidráulicas, o que possibilitava a edificação de construções cujas funções implicavam o contacto directo com a água, como tanques, canais, barragens, cais ou molhes [33, 71, 72].

De facto, os Romanos conseguiram, na prática, com a adição de pozolanas, introduzir aluminatos e silicatos reactivos nas argamassas, os quais "transformavam" as argamassas à base de cal aérea em argamassas hidráulicas [39, 70].

Efectivamente, e apesar das pozolanas serem, por si só, praticamente inertes em relação água, quando na presença de cal, verifica-se que os compostos de alumínio e de silício nelas

existentes reagem com o hidróxido de cálcio da cal, formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, o que permite o endurecimento da argamassa em contacto com a água e sem necessidade de ar (a exemplo do que acontece com as cais hidráulicas). Por outro lado, sendo os compostos assim formados estáveis, obtém-se uma maior resistência mecânica e durabilidade da argamassa [35, 39, 48, 70].

3.1.4. Água

Além dos ligantes, agregados e eventuais aditivos, a preparação de uma argamassa implica a utilização de água, a qual é adicionada quando se misturam os vários componentes, correspondendo esta à chamada água de amassadura. A principal função desta água é garantir a capacidade aglutinante dos vários constituintes das argamassas no estado fresco, de forma a conferir a consistência necessária à sua aplicação [48], contribuindo posteriormente para o processo de endurecimento [61].

A quantidade de água de amassadura a ser utilizada na preparação de uma argamassa (mais concretamente, a relação entre a água e o ligante) é muito importante, uma vez que esta relação irá influenciar as características da pasta, nomeadamente, a sua trabalhabilidade, ou seja, a maior ou menor facilidade de manuseamento da argamassa, bem como o subsequente processo de carbonatação, já que tanto a água em excesso como a sua falta o dificultam [48, 61]. Água em excesso pode ajudar a facilitar o manuseamento da argamassa mas provoca, geralmente, perda de ligante (por escorrimento), diminuindo a resistência do produto final [48, 50, 54]. Água insuficiente dificulta a mistura dos constituintes e torna a argamassa difícil de aplicar, pois fica “seca e quebradiça” [50].

A água a utilizar não deve alterar os requisitos pretendidos para a argamassa que se vai preparar e por isso não deverá conter impurezas, particularmente sais minerais e matéria orgânica em quantidades tais que possam afectar as propriedades das argamassas [48, 50].

3.2. Traço das argamassas antigas

O traço de uma argamassa corresponde à proporção entre os seus constituintes sólidos, podendo essa relação ser em volume (traço volumétrico) ou em massa (traço mássico), sendo a primeira a mais habitual [48, 50, 73]. Esta relação numérica está, portanto, associada à composição quantitativa da argamassa e é dada pelo quociente entre agregados e ligante, exprimindo-se, geralmente, na forma 1:n, sendo n o quociente atrás referido (arredondado às unidades). Um traço 1:n indica, pois, que para 1 parte de ligante se têm n partes de agregados.

No caso de, por exemplo, de se ter uma argamassa de cal com um traço 1:3, a proporção entre os seus constituintes é de 1 parte de cal para 3 partes de areia, referindo-se a parte a volume ou massa, dependendo do tipo de traço considerado [38, 50, 56]. Apesar da relação entre os traços volumétrico e mássico de uma argamassa depender também de factores como a granulometria e estado dos materiais utilizados, é possível estimar essa a relação recorrendo às densidades aparentes dos seus constituintes [56].

O traço a utilizar numa argamassa depende de onde esta vai ser aplicada, devendo adequar-se à resistência pretendida. De modo a ter-se uma argamassa o mais compacta possível é necessário que a quantidade de ligante preencha os vazios deixados pelo agregado, volume este que depende da granulometria, distribuição granulométrica e forma das partículas do ligante [48, 50, 73].

A mais antiga referência conhecida a traços de argamassas encontra-se na obra de Vitruvius, aconselhando este autor que, para uma argamassa de assentamento, se deve utilizar uma proporção dos constituintes de 1 volume de cal para 3 volumes de areia de mina ou 2 volumes de areia de rio e, para argamassas hidráulicas, 1 parte de cal, 2 partes de areia de rio e 1 parte de telhas partidas ou 2 partes de pozolanas [33, 38].

Outros traços foram utilizados nas argamassas antigas à base de cal aérea, variando entre 1:1 e 1:5, mas o mais eficiente, e por isso, mais utilizado é 1:3, desde que a granulometria da areia seja suficientemente boa, sendo ainda utilizado actualmente [71, 74]. Estes valores referem-se a traços volumétricos e resultaram da prática, tendo sido, provavelmente, obtidos de forma empírica e artesanal, de modo a que a pasta final apresentasse homogeneidade, boa trabalhabilidade e que, depois de seca, não fissurasse. Da relação utilizada depende ainda a quantidade de água de amassadura a utilizar e que deveria ser na quantidade suficiente para ser consumida na hidratação, uma vez que a retracção nas argamassas de cal aérea se dá por evaporação dessa água [38].

O tipo de areia a utilizar condiciona também o traço a adoptar, como já o próprio Vitruvius salientara, pois as características do agregado condicionam as propriedades da argamassa [56].

3.3. Classificação das argamassas segundo a sua função na construção

Uma argamassa pode ser classificada com base em vários parâmetros (como por exemplo, natureza, tipo e número de aglomerantes), mas também segundo a sua função na construção. De entre as possíveis aplicações de uma argamassa destacam-se como as mais relevantes as de assentamento de alvenaria e as de revestimento [75].

3.3.1. Argamassas de assentamento de alvenaria

As argamassas de assentamento de alvenaria são utilizadas para a elevação de paredes e muros de tijolos ou blocos (alvenaria), por sobreposição dessas unidades de alvenaria [75], como se esquematiza na figura 33.

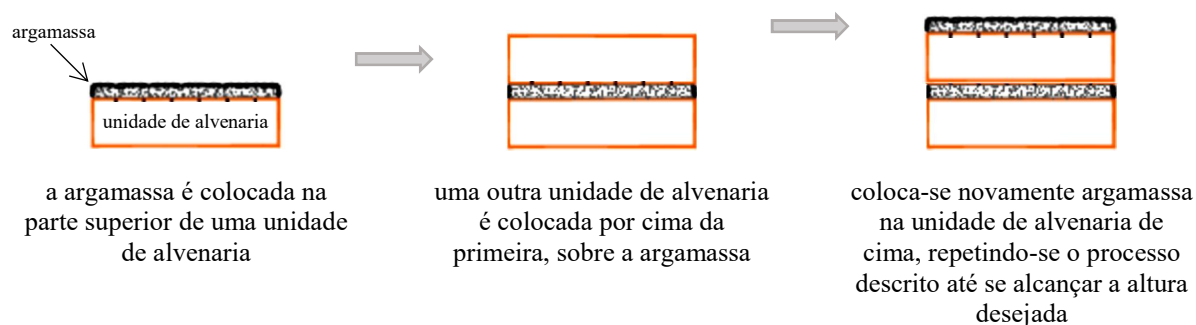


Figura 33 – Aplicação da argamassa de assentamento (adaptado de [75])

Ao permitir a junção das unidades de construção (tijolo, pedra ou outros) a argamassa de assentamento tem uma função estrutural que contribui para dar estabilidade ao edifício construído [75-77]. Uma argamassa de assentamento deverá servir, pois, para unir as unidades de alvenaria de forma a constituir um elemento monolítico, permitindo distribuir uniformemente as cargas actuantes na estrutura, selar as juntas, garantindo a sua estanqueidade e absorver eventuais deformações. Assim, uma argamassa de assentamento deve apresentar boa trabalhabilidade, aderência, resistência mecânica e capacidade de absorver deformações [75].

Habitualmente o traço (volumétrico) utilizado para estas argamassas era de 1:3 ou 1:4 [50].

3.3.2. Argamassas de revestimento

As argamassas de revestimento são utilizadas em paredes, muros e tectos, nos quais se aplicam acabamentos como pintura [75]. Têm como função proteger essas estruturas da acção dos agentes climáticos, de acções mecânicas de choque e erosão. Para que o revestimento possa cumprir estas funções deve ter resistência mecânica suficiente, ser relativamente deformável e apresentar impermeabilidade adequada [77].

No caso de edificações antigas, a utilização quase exclusiva de cal como ligante implicava a utilização de camadas que deveriam ter maior resistência mecânica nas primeiras (as mais interiores), diminuindo essa resistência à medida que se aproximavam da superfície [33, 73]. Tradicionalmente eram três essas camadas: chapisco (também chamada salpico, crespido ou

camada de aderência), emboço (ou camada de base) e reboco (acabamento ou esboço) [33, 75]. Na figura 34 apresenta-se, de forma esquemática, a disposição destas camadas numa parede.

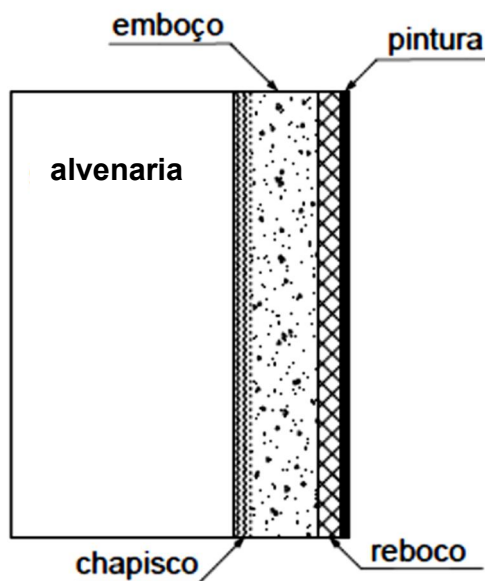


Figura 34 – Revestimento de uma parede (adaptado de [75])

O chapisco corresponde a uma camada de preparação, fluida, que promove a aderência do revestimento ao suporte e estabelece a ligação à alvenaria. Deve ser rugosa e de espessura não uniforme, variando entre os 3 e 5 mm [33, 50, 75].

O emboço é uma camada mais espessa (cerca de 20 mm), cuja função é propiciar uma superfície que permita receber a camada final e contribuir para a impermeabilização das paredes. Deve aderir perfeitamente ao chapisco, ter resistência inferior a este e não pode ser muito lisa para dar aderência à camada de acabamento [33, 75].

O reboco é a camada de revestimento que cobre o emboço e permite a aplicação de um eventual revestimento decorativo, como por exemplo, pintura, que corresponderá ao acabamento final, determinando assim o aspecto final. Esta camada deve ser muito apertada para evitar o aparecimento de fissurações [33, 50, 75].

4. Parte experimental

A caracterização de argamassas antigas pode ser realizada por várias técnicas físico-químicas de análise, as quais podem ser agrupadas consoante os métodos e princípios em que se baseiam. Num método químico promovem-se transformações químicas envolvendo os compostos que se pretende estudar, utilizando-se, assim, ensaios destrutivos. Os métodos físicos de análise fazem uso das propriedades físicas dos materiais, não sendo, por isso, geralmente, não destrutivos, o que pode representar uma vantagem [3, 55].

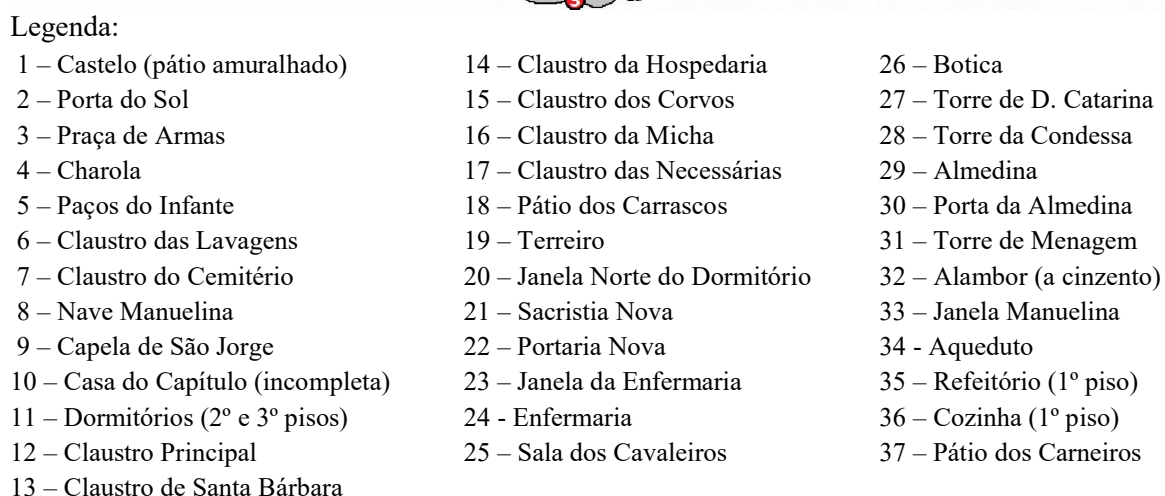
Independentemente do tipo de técnicas utilizadas, pretende-se que da análise conjunta dos resultados obtidos se possa chegar a informações como a estrutura e composição da argamassa, permitindo assim identificar os materiais e tecnologias empregues na sua elaboração, bem como ter-se um diagnóstico do estado de conservação de um edifício antigo e, consequentemente, indicações sobre argamassas compatíveis para serem usadas em intervenções de conservação/restauro.

4.1. Amostragem

Em qualquer análise a amostragem é um passo de extrema importância, pois as amostras recolhidas devem ser representativas dos materiais a caracterizar, sob pena de comprometer irremediavelmente todo o estudo se assim não for. Uma amostragem cuidadosa e correcta é, pois, indispensável para assegurar que não se têm, logo à partida, situações que possam induzir à distorção dos resultados, falseando-os.

Apesar de na caracterização de argamassas antigas a amostragem ser, obviamente, também crucial, verifica-se que a representatividade das amostras pode não estar de acordo com o desejável. Tal situação deve-se à natural heterogeneidade das argamassas [78], a qual resulta da maneira como foram produzidas (as medições de ligante e agregado feitas em recipientes como baldes e outros recipientes pouco precisos e a mistura a ser conseguida por meios manuais rudimentares, o que também não favorece uma boa homogeneização). Acresce ainda que as dimensões dos agregados numa mesma argamassa podem variar significativamente, aumentando ainda mais a heterogeneidade do material. Para além de tudo isto, é ainda de considerar a necessidade de fazer argamassa várias vezes ao longo da obra (cujas bateladas dificilmente serão idênticas entre si) e a inevitável variação de mão-de-obra. Assim, tendo em conta todos os factores referidos torna-se evidente haverá sempre alguma heterogeneidade nos materiais recolhidos, o que se reflectirá na representatividade da amostra.

O presente estudo teve início com a recolha, por investigadores do Instituto Politécnico de Tomar, de nove amostras de argamassas antigas do conjunto monumental Convento de Cristo, relativas a vários locais e períodos históricos. De modo a procurar abranger o mais possível a história do convento, foram recolhidas amostras de argamassas de assentamento de alvenaria de edificações dos séculos XII, XVI e XIX, cuja a localização se indica na figura 35 (círculo com fundo vermelho e número a branco – número atribuído à amostra) e tabela 1.



Caracterização de Argamassas Históricas do Convento de Cristo - Tomar

Argamassas recolhidas de espaços construídos no século XII	
1	Amostra 1 - Escada de acesso ao piso superior da charola (topo da escada)
2	Amostra 2 - Torreão da fachada Norte
3	Amostra 3 - Sondagem arqueológica - Alambor
4	Amostra 4 - Escada de acesso ao piso superior da charola (meio da escada)
Argamassas recolhidas de espaços construídos no século XVI	
5	Amostra 5 - Exterior da nave Manuelina na ala Sul do Convento de Cristo
6	Amostra 6 - Claustro principal (antigo claustro do Castilho) (piso superior)
7	Amostra 7 - Parede Nascente da cloaca
8	Amostra 8 - Parede Poente da arrecadação anexa à Fonte dos Anjos
Argamassa recolhida de espaços construídos no século XIX	
9	Amostra 9 – Casa dos serviçais – pátio dos carrascos

NOTA: Todas as argamassas são de assentamento de alvenaria

Tabela 1 – Informações disponibilizadas pelo Instituto Politécnico de Tomar sobre as amostras

4.2. Metodologia de caracterização das amostras

A caracterização de argamassas históricas deve ser realizada de forma sistemática, dependendo as técnicas a aplicar dos objectivos que se pretende alcançar [55, 79, 80].

Assim, a metodologia utilizada para a caracterização das amostras em estudo envolveu um conjunto diversificado e complementar de técnicas de análise (microestruturais, químicas, mineralógicas), nomeadamente observação ao microscópio óptico (MO), análise química por via húmida (AQVH), difracção de raios X (DRX), análise térmica (AT), espectrometria de absorção atómica (EAA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Pretendeu-se, ao recorrer a várias técnicas, minimizar as limitações inerentes a cada uma delas, de modo a dar o maior grau de fiabilidade possível à posterior análise global dos resultados. Efectivamente, e uma vez que algumas das técnicas empregues podem dar tipos de informação semelhantes, pode-se aumentar, assim, o grau de confiança dos resultados obtidos.

Indica-se na figura 36, de forma esquemática, a metodologia adoptada e o tipo de informação que permite obter.

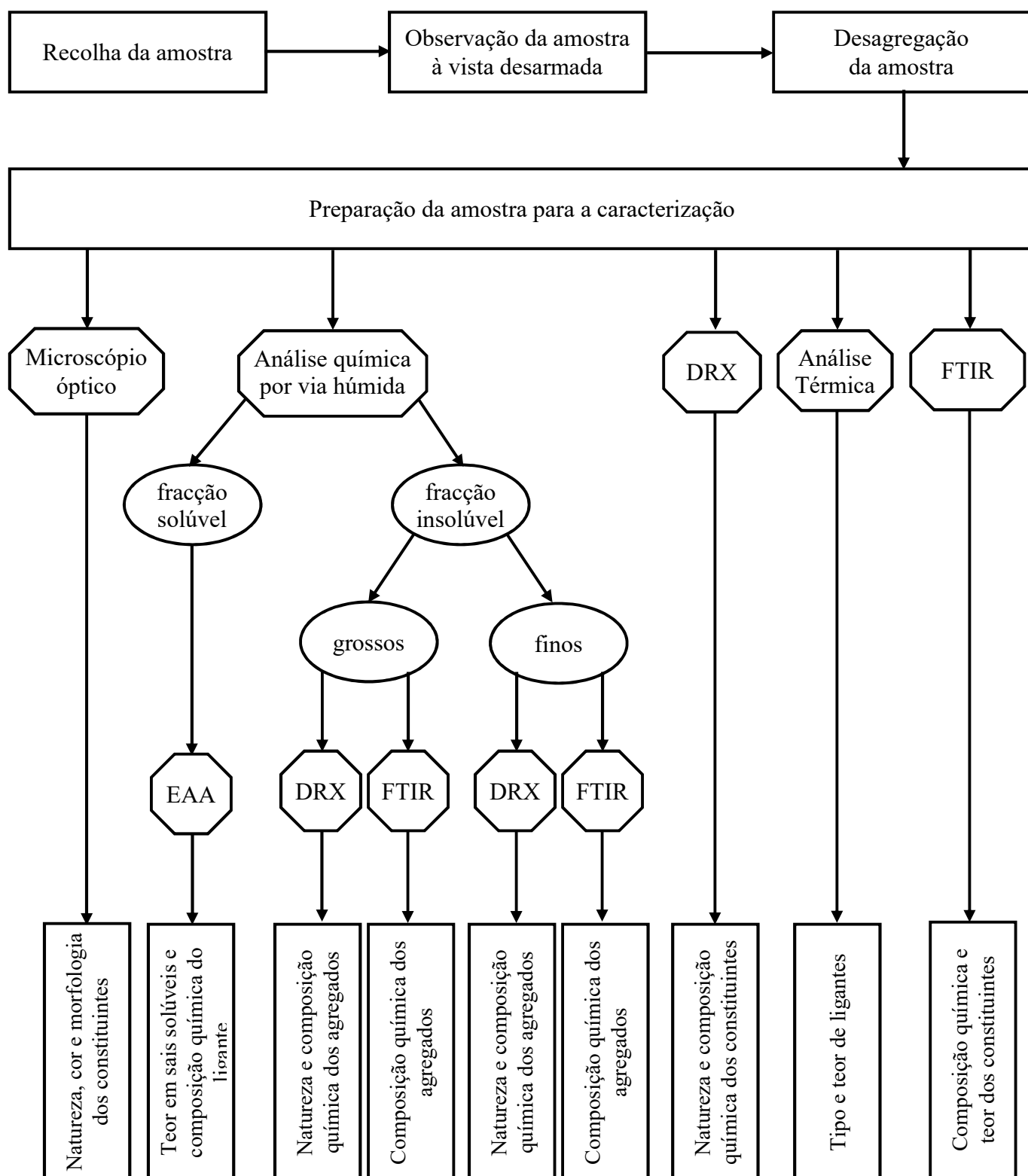


Figura 36 - Metodologia utilizada para a caracterização das argamassas (adaptado de [7])

4.3. Técnicas de caracterização e procedimentos experimentais

A caracterização das argamassas em estudo foi feita com base nas técnicas atrás referidas, descrevendo-se, de seguida, os métodos e procedimentos utilizados.

4.3.1. Observação directa

Antes de se proceder à desagregação das amostras, estas, tal e qual como foram recebidas, foram pesadas, medidas, fotografadas e observadas à vista desarmada.

O registo fotográfico foi feito com apoio de escala de controlo de cores e dimensão, tendo-se utilizado uma câmara fotográfica Canon EOS 450D.

A observação directa realizada permite a descrição de características macroscópicas como a cor, a homogeneidade, a textura ou a consistência da amostra, bem como a natureza dos agregados e a detecção de aspectos particulares, como por exemplo a existência de nódulos de cal ou de diferentes camadas.

De seguida procedeu-se à desagregação das amostras, tendo-se utilizado para tal um martelo de borracha no início do processo e, na fase final, um almofariz de ágata. Deixou-se como reserva uma pequena quantidade de amostra (cerca de 20 % (m/m)) por desagregar.

Durante o processo de desagregação das amostras, fez-se a observação em fractura fresca (ou seja, no momento da desagregação), de modo a completar a informação com a classificação da coesão, de acordo com o descrito na Recomendação Italiana Normal 12/83, que fornece uma avaliação qualitativa empírica deste factor, que é determinado em função do comportamento da argamassa quando se lhe aplica uma ligeira pressão entre os dedos [81], como se indica na tabela 2.

Comportamento da argamassa quando sujeita à aplicação de uma ligeira pressão entre os dedos	Classificação da coesão
a amostra não parte	muito dura
a amostra parte sem esboroar	dura
a amostra esboroa-se ao partir	friável
a amostra não está agregada (encontra-se em pó)	inconsistente

Tabela 2 – Classificação da coesão de argamassas históricas [81]

4.3.2. Preparação das amostras

Nesta fase do trabalho procurou-se que o material desagregado ficasse o mais homogéneo possível, de modo a garantir-se uma boa representatividade de cada uma das tomas a utilizar posteriormente em cada uma das técnicas, pelo que se procedeu ao quarteamento manual das amostras desagregadas [8].

Cada amostra desagregada foi colocada num papel perfeitamente limpo, dispondo-se com a forma de um cone. De seguida, com a ajuda de uma espátula foi feita pressão no vértice do cone, para que se este ficasse truncado, o qual foi dividido em quatro partes iguais. Cada uma dessas partes foi separada das restantes, misturando-as novamente, repetindo-se este passo quatro a cinco vezes, até se ter um aspecto o mais homogéneo possível.

4.3.3. Observação ao microscópio óptico

As amostras desagregadas foram observadas num microscópio óptico Carl Zeiss Axiolab a (com ampliações de 50 X e 100 X) e fotografadas com a câmara fotográfica acoplada (Sony Cybershot).

Este tipo de análise é qualitativa e permite a observação de características microestruturais das argamassas como a cor, a natureza mineralógica dos agregados (quartzosa, carbonática), a sua granulometria ou o grau de arredondamento e de esfericidade que apresentam, podendo esta última informação dar pistas sobre a sua provável proveniência geológica (por exemplo, a presença de agregados siliciosos com forma arredondada é consistente com o uso de areias de origem fluvial) [35, 55, 82, 83].

4.3.4. Análise química por via húmida

A análise química por via húmida é uma técnica de análise muito utilizada para a caracterização química de argamassas antigas e baseia-se num ataque, geralmente com ácido clorídrico, à amostra desagregada de modo a solubilizar os compostos solúveis presentes. Esta digestão ácida da argamassa origina duas fracções; uma sólida, correspondente ao material insolúvel (composta essencialmente pelos agregados) e outra, aquosa, resultante da dissolução do ligante [8, 55, 79, 84-86].

A adição de ácido clorídrico destina-se a promover a sua reacção com os carbonatos presentes no ligante (carbonato de cálcio e, eventualmente, carbonato de magnésio), enquanto o quartzo e outros materiais não calcários (existentes nos agregados) idealmente permanecerão insolúveis. Consegue-se assim separar os carbonatos (ligante) dos silicatos (agregados), o que permite a sua quantificação, pois uma vez conhecida a massa de agregados na amostra (resíduo sólido), a massa de ligante (correspondente à parte dissolvida pelo ácido) é obtida por diferença em relação ao total, estabelecendo-se a relação ponderal entre eles na argamassa em estudo (composição quantitativa simplificada) [7, 8, 84, 85, 87], ou seja, pode estimar-se o traço

mássico e, a partir daí, tentar estimar os traços mássico e volumétrico das argamassas iniciais [56, 82].

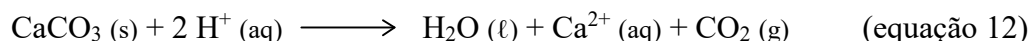
Depois de recolhido, o filtrado contendo os componentes solúveis da amostra, pode, posteriormente, ser analisado por métodos instrumentais, como é o caso da espectrometria de absorção atómica, de forma a reunir mais informações sobre a composição química da argamassa [7, 79, 84], como por exemplo, a presença de magnésio (indicativo de cal dolomítica) ou de sílica solúvel (indicativo de componentes hidráulicos) [79, 84].

No entanto este método apresenta algumas limitações, sendo adequado para argamassas com areia siliciosa mas não para argamassas contendo agregados calcários (fragmentos de mármore ou conchas, por exemplo), já que estes se dissolvem durante o ataque ácido [79, 84, 86].

No presente trabalho utilizou-se como agente digestor ácido clorídrico com uma concentração de $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (correspondente a uma diluição 1:3 (V/V), relativamente ao ácido concentrado a 37 % (m/m), da Carlo Erba Reagenti, ou seja ; 1 volume de HCl concentrado para 3 volumes de água), já que este, com esta concentração, é o mais referido na literatura [3, 7, 79, 84-87], sendo recomendado qualquer que seja o tipo de ligante [86].

Para a análise das argamassas em estudo foram feitos ensaios em duplicado para cada uma das amostras. O procedimento consistiu em pesar rigorosamente (balança analítica Mettler Toledo AB204S) cerca de 2 g de cada uma das amostras desagregadas num copo previamente seco e pesado, as quais foram levadas à estufa (Heraeus Instruments) a uma temperatura de 105 °C durante um mínimo de 12 h, após o que foram retiradas e arrefecidas até à temperatura ambiente em exsiccador, sendo depois novamente pesadas, até se obter massa constante.

A seguir adicionou-se água destilada suficiente para cobrir o sólido (5 cm^3) e 30 cm^3 de HCl $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e ficou a digerir à temperatura ambiente durante 4 h, com agitação mecânica suave. Após este tempo adicionou-se mais 1 cm^3 de HCl $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, dando-se por terminado o ataque quando não se verifica efervescência, sinal de que a reacção entre o carbonato de cálcio e o ácido (expressa pela equação 12) está terminada.



A mistura obtida foi decantada, fazendo-se com que a parte sobrenadante fosse filtrada por gravidade (papel de filtro VWR 5 – 13 μm , previamente seco e pesado). O filtrado foi recolhido num balão volumétrico de 50 cm^3 .

Depois de todo o líquido ter sido transferido, os sólidos retidos no copo e no papel de filtro foram lavados com pequenas porções de água destilada (1 a 2 cm³) até as águas de lavagem apresentarem um pH de aproximadamente 7. Estas águas de lavagem foram recolhidas no balão volumétrico, tendo-se depois completado o volume com água destilada após o final da filtração.

O conteúdo do balão volumétrico (contendo a fracção solúvel da amostra) foi guardado para posterior análise por espectrometria de absorção atómica.

Os sólidos que ficaram no copo (resíduo sólido de maiores dimensões, por isso designado de fracção de grossos), foram levados à estufa, a uma temperatura de 105 °C, durante pelo menos 24 h, após o que foram arrefecidos em exsiccador, até se obter massa constante.

Quanto aos sólidos retidos no papel de filtro (material sólido de pequenas dimensões que estavam em suspensão antes da filtração, que se designou por fracção de finos), foram deixados a arrefecer à temperatura ambiente, em exsiccador, durante pelo menos 24 h, até obtenção de massa constante.

A partir das massas das fracções de resíduo insolúvel e da amostra calculou-se o teor (expresso em % (m/m)) de grossos, finos e de agregados em geral (grossos + finos) e por diferença para 100, o teor de ligante e a partir daí o traço mássico.

Ambas as fracções de grossos e finos foram guardadas e posteriormente analisadas por difracção de raios X.

A metodologia adoptada para a análise química por via húmida encontra-se esquematizada na figura 37.

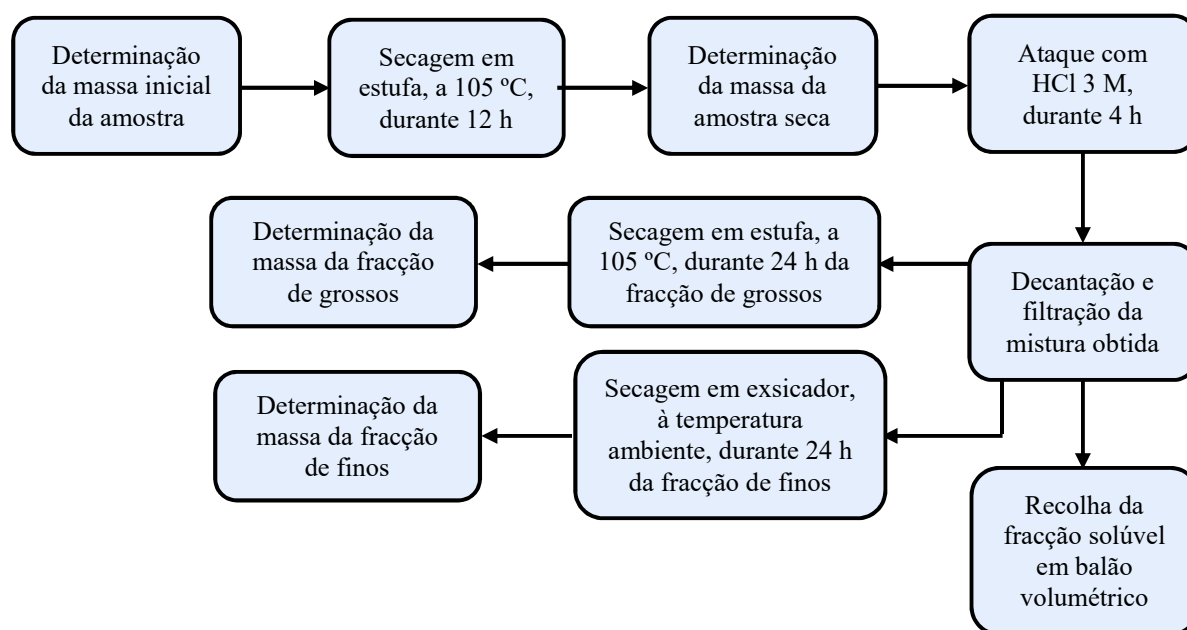


Figura 37 - Metodologia utilizada na análise química por via húmida

4.3.5. Difracção de raios X

Uma das técnicas mais importantes na caracterização mineralógica de argamassas é a análise por difracção de raios X. Esta técnica, não destrutiva, permite identificar os minerais ou fases cristalinas presentes na amostra, sendo por isso usada para obter informações sobre compostos cristalinos presentes, possibilitando caracterizar o tipo de ligante e agregados utilizados e detectar eventuais materiais pozolânicos [7, 55, 80, 82, 88].

Esta técnica baseia-se na propriedade que os raios X (radiação electromagnética com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interatómicas dos materiais em análise) têm de serem difractados pela matéria cristalina, segundo orientações bem definidas.

Quando se faz incidir radiação X de um determinado comprimento de onda sobre a estrutura tridimensional de um cristal, esta vai interagir com os átomos que encontra no seu percurso, sendo reflectida. A intensidade desta radiação reflectida será máxima quando as ondas emitidas interferem construtivamente, ocorrendo então difracção e a radiação deixará o cristal com um ângulo igual ao de incidência. Para que tal se verifique, as diferenças na distância percorrida pela radiação devem ser iguais a um número inteiro múltiplo do seu comprimento de onda. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (equação 13), que relaciona o comprimento de onda da radiação, a distância interplanar dos cristais e o ângulo de incidência necessários para que haja difracção (figura 38) [89-92].

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{equação 13})$$

onde:

n – número inteiro positivo (ordem de difracção)

λ – comprimento de onda da radiação X

d – distância interplanar

θ – ângulo entre a direcção do raio incidente (ou refractado) e o plano cristalográfico

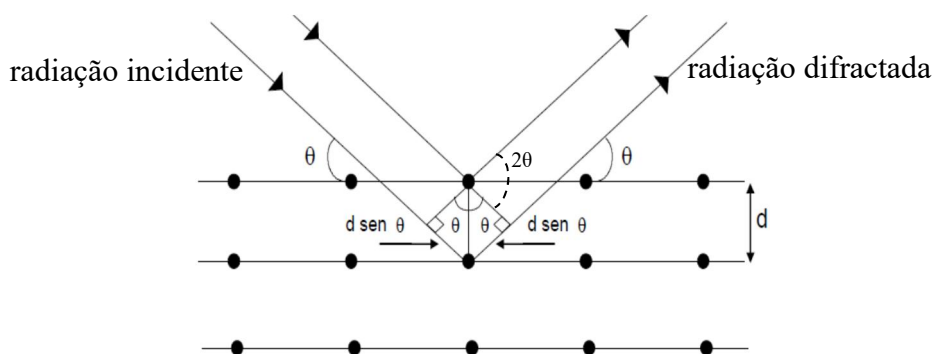


Figura 38 – Difracção de raios X – condição de Bragg (adaptado de [90, 92])

Assim, sempre que se verifique a lei de Bragg ocorrerá difracção dos raios X. O conjunto de raios difractados constituem um perfil característico do cristal que os originou, pelo que ao submeter-se uma amostra a esta radiação, a um dado comprimento de onda, é possível traçar um diagrama (espectro) onde a intensidade da radiação difractada surge em função do ângulo de incidência (mais correctamente, 2θ) dessa mesma radiação (ângulo de difracção) – o difractograma. Sendo o difractograma de uma substância cristalina único, já que evidencia o seu padrão de difracção, é possível identificá-la por comparação com os difractogramas padrão ou de referência disponíveis na literatura (fichas de dados do International Center for Diffraction Data – ICDD, por exemplo). Considera-se que um dado composto existe na amostra quando o seu padrão de difracção, definido pelo conjunto dos seus picos, coincide com um dos padrões de difracção do conjunto de referência [88, 91, 92]. Complementarmente ou em situações nas quais se desconhece por completo quais os compostos cristalinos presentes pode recorrer-se ao método Hanawalt [91].

No entanto, existem algumas situações a ter em conta. Alguns compostos, embora diferentes, apresentam picos a valores de 2θ semelhantes o que, obviamente, complica a identificação de cada um. Por outro lado, como alguns dos picos de um dado composto podem ser muito pouco intensos, isso significa, na prática, que nem todos poderão ser usados (muitas vezes apenas os cinco ou seis mais intensos). Embora ainda assim seja possível uma identificação, ter-se-á sempre uma maior margem de incerteza. Também as características estruturais da amostra (forma e tamanho dos cristais ou eventuais defeitos, por exemplo) podem causar algumas diferenças em relação aos valores tabelados de referência. Além destes factores deve também referir-se que quando um composto cristalino está presente numa mistura em teores muito baixos poderá ser muito difícil a sua detecção. Acresce ainda que materiais amorfos não são susceptíveis de difractar os raios X (não sendo assim identificáveis por difractometria de raios X) e poderão ainda interferir na identificação dos restantes componentes cristalinos, pois o “ruído” que provocam pode “tapar” os picos destes. Por todas estas razões constata-se que a identificação de todos os constituintes de uma mistura pode, por vezes, apresentar algumas dificuldades [80, 93].

Neste trabalho as argamassas foram analisadas à temperatura ambiente num difractómetro de raios X de pós Philips PW 1820, com aquisição automática de dados (APD Philips V3.5B), equipado com monocromador curvo de cristal de grafite, acoplado a um goniómetro vertical. Utilizou-se radiação $K\alpha$ de uma ampola de cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$), tendo-se operando a uma corrente de 40 kV e a uma tensão de 30 mA.

Os difractogramas foram feitos com as seguintes condições de ensaio: varrimento numa gama de $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$ (para a fracção global) e $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 65^{\circ}$ (para as fracções de grossos e finos), tamanho de passo $[2\theta]$ de $0,020^{\circ}$ (step size) e tempo por passo de 1,000 s (time per step).

Para a calibração do aparelho utilizou-se um padrão de silício.

A composição mineralógica dos materiais analisados foi determinada por comparação dos seus difractogramas de raios X com os padrões da base de dados ICDD.

Para cada argamassa foram analisadas três tipos de amostras por difracção de raios X:

- fracção global, correspondente à amostra desagregada;
- fracção de grossos, correspondente ao resíduo insolúvel de maiores dimensões, obtido da análise química por via húmida, presumivelmente areias;
- fracção de finos, correspondente ao resíduo insolúvel de menores dimensões, obtido da análise química por via húmida.

Começou-se por analisar a fracção global, ainda antes da realização do ataque ácido (AQVH), de modo a ter-se uma noção dos principais constituintes e assim ajustar a condições operacionais da análise química.

Para o estudo da fracção global e da fracção de grossos utilizou-se um disco de silício, com uma cavidade circular ao centro, no interior da qual se colocou uma pequena pastilha de amostra, obtida com a ajuda de uma prensa manual Graseby Specac.

Para a fracção dos finos foi utilizado o mesmo disco de silício, mas dada a reduzida dimensão das partículas, recorreu-se a uma suspensão aquosa desta fracção. A suspensão foi preparada adicionando uma quantidade mínima de água aos finos, levando depois esta mistura a um banho de ultra-sons para sua homogeneização e melhor desagregação dos sólidos. Posteriormente a suspensão foi depositada na cavidade do disco de silício e deixada secar ao ar, à temperatura ambiente, de modo a formar-se um filme que fosse suficientemente aderente.

4.3.6. Análise térmica

A análise térmica engloba um conjunto de técnicas que se baseiam na medição de propriedades físicas e/ou químicas de uma substância enquanto esta é submetida a uma variação controlada de temperatura ao longo do tempo. Dado que a composição de um material afecta o seu comportamento térmico é, assim, possível retirar informações sobre a sua constituição. De entre as várias técnicas existentes as mais utilizadas são a termogravimetria (TG) a respectiva derivada, a análise termogravimétrica derivada (ATD) e a calorimetria diferencial de

varrimento (CDV ou, em inglês, DSC, de differential scanning calorimetry) [7, 80, 88, 94-97], às quais se recorreu para analisar as argamassas em estudo.

Consoante o modo como se programa a variação de temperatura, assim se terá o respectivo tipo de análise: isotérmica, quando se trabalha a temperatura constante; semi-isotérmica, quando sistema é aquecido por intervalos de temperatura constantes até que a massa também fique constante; e dinâmica, onde se aplica uma variação linear de temperatura [94, 97].

O equipamento para este tipo de análise é composto basicamente por uma termobalança, que é um aparelho que permite a pesagem contínua de uma amostra enquanto esta está a ser aquecida ou arrefecida, sendo constituída por um sistema de pesagem (a balança propriamente dita), uma fonte de calor (forno), um suporte para a amostra (porta-amostras ou cadinho), um sistema de controlo da atmosfera, um sensor de temperatura, um programador de temperatura do forno e uma unidade de registo, geralmente controlados por um computador [94, 96, 97].

Na termogravimetria (ou análise termogravimétrica) são medidas continuamente as variações de massa que a amostra sofre quando se lhe aplica um aquecimento ou arrefecimento, designando-se por termograma ou curva termogravimétrica o registo obtido a partir dos dados obtidos, onde se indica graficamente a massa em função da temperatura [7, 80, 88, 94].

A análise termogravimétrica derivada corresponde à operação matemática derivada da massa em ordem à temperatura, ou seja, a curva que se obtém é a da primeira derivada da curva TG, a qual é registada graficamente em função da temperatura. O gráfico que se obtém apresenta máximos e/ou mínimos relativos (“picos”) e não “patamares”, como acontece na curva da termogravimetria que lhe deu origem. Os picos da curva ATD resultam das variações de massa entre os patamares da curva TG e os seus máximos (ou mínimos) correspondem a pontos de inflexão nessa variação da massa, ou seja, as zona onde a massa é rapidamente perdida. Atendendo ao conceito de integral, a área desses picos será directamente proporcional à massa que a amostra perdeu nessa região [7, 94, 97].

Embora a informação que a ATD fornece seja idêntica à da TG, a curva termogravimétrica derivada complementa-a e mostra essa informação de uma forma que visualmente é mais fácil e acessível, permitindo assim uma análise mais completa.

Na calorimetria diferencial de varrimento são medidas as variações de entalpia do material em análise em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambos são submetidos a uma mesma variação de temperatura programada. Nesta técnica a amostra e uma referência são aquecidas em simultâneo, medindo-se o fluxo de calor associado à absorção ou emissão de energia, o que permite detectar processos endotérmicos ou exotérmicos [94, 96,

98]. Consegue-se assim identificar transformações que não envolvem variação de massa, como é o caso, por exemplo, de mudanças de estado ou transições de fase, o que é uma vantagem relativamente à TG [80]. Assume especial relevância no que concerne ao estudo de argamassas antigas, o fenómeno endotérmico da transição de quartzo α para quartzo β , que ocorre a 573 °C, já que permite identificar este composto [80, 93, 99-104].

A análise térmica é uma técnica muito utilizada na caracterização de argamassas pois a partir das perdas de massa e a gama de temperaturas a que estas ocorrem e conhecendo as respectivas reacções químicas é possível identificar e quantificar componentes das argamassas, pois as substâncias decompõem-se em intervalos de temperatura característicos, o que permite assim a sua identificação. Esta identificação permite mesmo detectar constituintes que não tenham sido revelado pela difracção de raios X (por exemplo, materiais não cristalinos e/ou com baixa concentração), sendo assim complementar à DRX [7, 80, 88, 93].

Para se poder fazer a interpretação de um termograma é necessário ter-se conhecimento das características das transformações que ocorrem durante o aquecimento da amostra e o intervalo de temperatura em que podem ocorrer. A literatura é consensual em considerar que, de um modo geral, a termólise de uma argamassa antiga começa pelas perdas de água (primeiro a adsorvida/higroscópica e depois a de cristalização), seguindo-se as devidas às reacções de desidroxilação e finalmente a descarbonatação [2, 60, 66, 80, 81, 88, 93, 99-102]. No entanto existe alguma discrepância quanto à gama de temperaturas a que cada umas destas transformações se verifica. De facto, os intervalos de temperatura que se admitem nem sempre são iguais, como se indica na tabela 3.

perdas de água		desidroxilação	descarbonatação	referência
adsorvida/ /humidade	cristalização/ /estrutural			
25 – 200 °C		200 – 550 °C	550 – 900 °C	[2]
25 – 120 °C	120 – 200 °C	200 – 600 °C	> 600 °C	[60, 93, 104, 105]
25 – 120 °C	120 – 200 °C	200 – 600 °C	600 – 800 °C	[66]
25 – 200 °C		200 – 600 °C	> 600 °C	[80, 88]
25 – 200 °C		200 – 500 °C	500 – 900 °C	[99]
25 – 200 °C		200 – 700 °C	700 – 900 °C	[100]
25 – 120 °C	120 – 300 °C	300 – 550 °C	550 – 810 °C	[101]
25 – 120 °C	120 – 200 °C	200 – 600 °C	550 – 900 °C	[102]

Tabela 3 – Intervalos de temperatura considerados em análise térmica de argamassas antigas

Esta variedade de gamas de temperaturas que é referida na literatura torna difícil definir rigorosamente intervalos característicos, o que pode, por vezes, dificultar a análise do termograma de uma argamassa. Além disso, podem ainda surgir algumas outras ambiguidades, porquanto é possível que haja transformações diferentes que podem ocorrer a temperaturas semelhantes, como é por exemplo, o caso da decomposição do Ca(OH)_2 (portlandite) e do MgCO_3 (magnesite). É pois importante, que nestas situações, se realizem análises adicionais usando métodos complementares para confirmar as identificações [80].

Apesar das divergências quanto aos limites dos intervalos de temperatura a considerar, é possível estabelecer quatro regiões distintas para a caracterização térmica de um material, de acordo com as transformações que nelas podem ocorrer. Atendendo à globalidade de valores referidos na tabela 3 podemos considerar, de forma genérica e a título meramente indicativo e apenas como ponto de partida para a análise das perdas de massa, os seguintes intervalos de temperatura (tabela 4):

perdas de água		desidroxilação	descarbonatação
adsorvida/ /humidade	cristalização/ /estrutural		
25 – 120 °C	120 – 200 °C	200 – 600 °C	600 – 900 °C

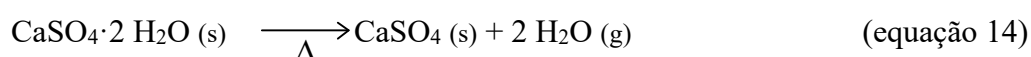
Tabela 4 – Intervalos genéricos de temperatura a considerar na análise térmica de argamassas antigas

Intervalo 25 – 120 °C

Nesta fase inicial do processo, o aquecimento provoca a evaporação da humidade que possa existir na amostra por perda de água fisicamente adsorvida e higroscópica. As perdas de massas registadas corresponderão assim ao grau de humidade da amostra [60, 66, 93, 101, 102, 105, 106].

Intervalo 120 – 200 °C

Neste intervalo de temperatura, as perdas de massa da amostra correspondem a perda de água de sais hidratados (água de cristalização), destacando-se o caso do gesso, sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). De facto, nesta gama de temperaturas uma perda de massa acentuada é característica da desidratação do gesso [60, 66, 78, 88, 93, 99, 100, 102, 104, 106], a qual se dá segundo a reacção global traduzida pela equação 14 [60, 81, 88, 100, 103]:



A partir da perda de massa registada (correspondente à libertação de água na forma de vapor), e com base na estequiometria da equação 14 pode estimar-se o teor de gesso numa amostra.

Intervalo 200 – 600 °C

Nesta “zona” uma perda gradual de massa pode ser associada à presença de compostos hidráulicos como silicatos, aluminatos e aluminossilicatos de cálcio hidratados e a argilas e/ou materiais pozolânicos na argamassa em análise. Nesta gama de temperaturas, a energia fornecida é suficiente para promover a perda de água ligada aos aluminossilicatos e reacções de desidroxilação dos minerais de argila que possam estar presentes, o que irá conduzir então à referida perda de massa [2, 60, 66, 78, 81, 88, 93, 101].

Como estes compostos estão relacionados com a hidráulidade de uma argamassa e as alterações estruturais que sofrem são acompanhadas pela libertação de água na forma de vapor podemos usar a perda de massa verificada neste intervalo de temperatura para ter uma noção do grau de hidráulidade de uma argamassa [66, 78, 80, 88, 101, 102, 106]. Considera-se uma argamassa hidráulica quando essa perda de massa corresponde mais de 3 % (m/m) da massa inicial da amostra seca [66, 88, 93, 106].

Além dos compostos atrás referidos e associados à hidráulidade de uma argamassa também outras substâncias podem estar presentes e sofrer decomposição neste intervalo de temperatura, como por exemplo, $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (hidromagnesite), MgCO_3 (magnesite) ou CaMgCO_3 (dolomite), que poderão existir por via do ligante [2, 80, 93, 99, 101].

Ainda no caso de uma argamassa não estar totalmente carbonatada, será possível que existam também Ca(OH)_2 (portlandite) e/ou Mg(OH)_2 (brucite) [80, 93, 101].

A decomposição destas substâncias ocorre ainda no intervalo 200 – 600 °C, numa gama de temperaturas característica, podendo assim ser identificadas num termograma [2, 93, 99]. Embora também aqui haja diferenças na literatura em relação aos valores a considerar, podemos tomar os intervalos indicados na tabela 5 como uma aproximação para uma base de trabalho para a identificação das espécies referidas.

Intervalo de temperatura / °C	200 – 400	400 – 500	500 – 600	300 – 400	400 – 500
constituente	hidromagnesite	magnesite	dolomite *	brucite	portlandite

* considera-se apenas a decomposição do carbonato de magnésio da dolomite

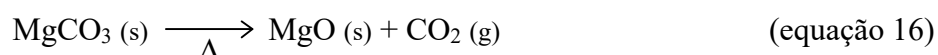
Tabela 5 – Intervalos de temperatura aproximados a que se decompõem por acção térmica alguns dos constituintes de argamassas antigas (adaptado de [80, 81, 93, 99, 101])

A decomposição da hidromagnesite faz-se com perda de cinco moléculas de água e pode ser traduzida pela equação global [2, 99], que se indica na equação 15:



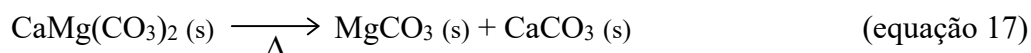
A partir da massa perdida pela amostra nesta reacção e da sua estequiometria pode aquilatar-se o teor de hidromagnesite presente numa argamassa.

A magnesite (quer se tenha formado da reacção da hidromagnesite, ou já existisse) decompõe-se depois, originando dióxido de carbono, de acordo com a equação 16 [99]:



Para estimar a quantidade de magnesite existente na argamassa recorre-se à perda de massa devida à reacção (correspondente à massa de dióxido de carbono formado) e à estequiometria da equação anterior.

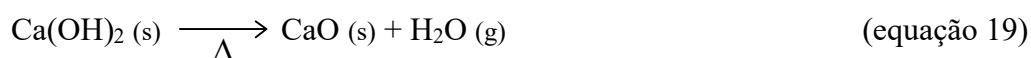
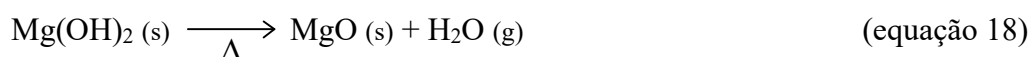
A dolomite começa a sua decomposição originando carbonato de magnésio, de acordo com a equação 17, o qual, uma vez formado, irá depois reagir como indicado na equação 16 [107]:



Como se pode ver a partir da equação 17, a decomposição inicial da dolomite irá originar CaCO_3 (calcite), cuja termólise ocorre a temperaturas acima de 600 C, razão pela qual se refere que no intervalo de temperatura considerado apenas o se inicia o processo, continuando depois a temperaturas mais elevadas.

Para aquilatar da quantidade de magnésio existente na dolomite recorre-se à perda de massa devida à libertação de dióxido de carbono e à estequiometria da equação 16.

O hidróxidos decompõem-se termicamente com libertação de água e formação dos respectivos óxidos (equações 18 e 19, para a brucite e portlandite, respectivamente)) [3, 33, 42]:



É ainda neste intervalo 200 – 600 °C que se dá a inversão do quartzo, por volta dos 573 °C, como foi já referido anteriormente.

Intervalo 600 – 900 °C

É neste intervalo de temperatura que ocorre a decomposição do CaCO_3 (calcite) [2, 60, 66, 80, 88, 93, 99, 101, 102, 106], a qual se dá de acordo com a equação 20 [2, 60, 81, 88, 99, 101]:



Como se depreende da equação de decomposição, a perda de massa que ocorre deve-se à libertação de dióxido de carbono, podendo-se calcular o teor em calcite de uma argamassa com base nesse valor e na estequiometria da equação 20.

Dado que as características de uma argamassa dependem dos seus constituintes e cada um origina resultados próprios, verifica-se que a análise térmica permite classificar argamassas antigas, especialmente no que se refere ao tipo de ligante (tipo de cal) utilizado e/ou à sua hidraulicidade. Além do critério já anteriormente referido para avaliar a hidraulicidade de uma argamassa (perda de massa no intervalo 200 – 600 °C superior a 3 % (m/m), relativamente à massa inicial da amostra seca é indicativa de argamassa hidráulica), pode recorrer-se ainda ao quociente entre a perda de massa devido à libertação de CO_2 e a massa de H_2O perdida na decomposição dos materiais pozolânicos. Este rácio permite ter uma noção da natureza hidráulica de uma argamassa (quanto menor o quociente, maior a hidraulicidade da argamassa), podendo ser utilizado estimar o seu grau de hidraulicidade [66, 78, 93, 106, 108], com base na relação indicada na tabela 6:

$\frac{m \text{ CO}_2 (600 - 900 \text{ }^\circ\text{C})}{m \text{ H}_2\text{O} (200 - 600 \text{ }^\circ\text{C})}$	Grau de hidraulicidade
< 3	forte
3 – 6	moderado
6 – 10	fraco
> 10	não hidráulica (aérea)

$m \text{ CO}_2 (600 - 900 \text{ }^\circ\text{C})$: massa de CO_2 perdida na decomposição dos carbonatos entre 600 e 900 °C

$m \text{ H}_2\text{O} (200 - 600 \text{ }^\circ\text{C})$: massa de H_2O perdida associada aos compostos hidratados entre 200 e 600 °C

Tabela 6 – Classificação do grau de hidraulicidade de argamassas antigas (adaptado de [66, 78, 106])

A decomposição térmica das argamassas em estudo neste trabalho foi efectuada num sistema de análise térmica SETARAM TG-DSC 111, em ar atmosférico (fluxo de 63 cm^3/min),

com uma velocidade de aquecimento uniforme de 5 °C/min, desde a temperatura ambiente até 770 °C já que, por razões técnicas esta era a temperatura máxima disponível. A análise térmica foi feita à fracção global, tendo-se utilizado em cada ensaio cerca de 100 mg de amostra (medidos rigorosamente em balança analítica Mettler Toledo AB204S), que foram colocados num porta-amostras de aço inox. Como referência usou-se um outro porta-amostras de aço inox vazio.

4.3.7. Análise química por espectrometria de absorção atómica

A espectrometria de absorção atómica é uma técnica de análise química quantitativa instrumental que permite dosear o teor de vários elementos numa solução, especialmente metais, conseguindo detectar concentrações da ordem de ppm [55, 109, 110].

Esta técnica analítica baseia-se no facto de os átomos, quando na fase gasosa e no estado fundamental, poderem absorver energia radiante que sobre eles incida, passando a um estado excitado. Para cada espécie atómica os quanta de energia necessária para provocar estas transições electrónicas são diferentes e característicos desse elemento, pelo que se terá um espectro de absorção constituído por um conjunto de riscas características, correspondentes aos comprimentos de onda que foram absorvidos [109, 110].

Para realizar uma espectrometria de absorção atómica utiliza-se, habitualmente, um espectrofotómetro de chama, que é constituído basicamente por uma fonte de radiação (por exemplo, uma lâmpada de cátodo oco), um nebulizador, um queimador, um monocromador e um sistema de leitura. A solução a analisar é introduzida, por aspiração, na chama, na forma de pequenas gotículas, sendo nebulizada, o que permite a sua distribuição uniforme pela chama, conseguindo-se assim que uma fracção significativa da amostra aí chegue. Nesta fase ocorre também a mistura da amostra com o gás combustível e o gás oxidante. De seguida a amostra é enviada para o queimador onde se promove a sua vaporização e atomização, sendo irradiada com a radiação adequada (proveniente de uma lâmpada de cátodo oco correspondente ao elemento que se pretende dosear) e medindo-se a absorção a um determinado comprimento de onda (comprimento de onda analítico; aquele para o qual se verifica maior absorção). A intensidade da radiação que não foi absorvida (radiação transmitida) é comparada com a intensidade da radiação inicial (radiação incidente), sendo enviado um sinal eléctrico para um detector, permitindo assim que determinar-se a respectiva absorvância (que quantifica a energia absorvida), que é dada pela expressão indicada na equação 21 [109].

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (\text{equação 21})$$

onde:

A – absorvância

I_0 – intensidade da radiação incidente

I_t – intensidade da radiação transmitida

Uma vez que, de acordo com a lei de Lambert-Beer (equação 22), a concentração de uma espécie química é directamente proporcional à absorvância registada, é possível quantificar os elementos em análise, relacionando estas grandezas [109].

$$A = \varepsilon \ell C \quad (\text{equação 22})$$

onde:

A – absorvância

ε – absorvidade

ℓ – passo óptico

C – concentração da solução do material em análise

No entanto, apesar de existir uma relação matemática entre a absorvância da solução e a sua concentração (dada pela lei de Lambert-Beer), é muito mais habitual recorrer-se a uma recta de calibração para dosear uma amostra, pois muitas vezes desconhece-se o valor correcto da absorvidade nas condições de trabalho e/ou o passo óptico (neste caso, a largura da chama). Esta recta de calibração faz-se a partir da determinação da absorvância de várias soluções padrão da substância em análise obtendo-se, por regressão linear, a equação da recta mais provável que relaciona a absorvância com a concentração ($A = f(C)$). Depois, a partir da absorvância da amostra e recorrendo à recta obtida, chega-se à sua concentração.

Neste trabalho a espectrometria de absorção atómica foi realizada para dosear os elementos cálcio, magnésio e ferro existentes na solução resultante do ataque com ácido clorídrico, efectuado anteriormente na análise química por via húmida (fracção solúvel da amostra).

Utilizou-se um espectrofotómetro de chama Analytik Jena novAA 350, com chama de ar-óxido nitroso (para a análise do cálcio) ou de acetileno-ar (para a análise do magnésio e do ferro) e lâmpadas de cátodo oco de cada elemento em análise (Ca: $\lambda = 422,7 \text{ nm}$ / Mg: $\lambda = 285,2 \text{ nm}$ / Fe: $\lambda = 248,3 \text{ nm}$).

4.3.8. Análise química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica de análise química instrumental que pode ser utilizada não só para obter informação química qualitativa sobre eventuais compostos orgânicos presentes numa argamassa mas também sobre alguns dos seus constituintes inorgânicos (como por exemplo, carbonatos de cálcio e/ou de magnésio, hidróxidos de cálcio e/ou magnésio, gesso, quartzo, etc.) e que permite também a sua quantificação [7, 55, 80, 111].

Apesar da caracterização de argamassas recorrer habitualmente a técnicas como as já referidas difractometria de raios X e análise térmica, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é também uma opção viável, cada vez mais usada para estudar a sua composição, permitindo a detecção não só de materiais cristalinos mas também de fases amorfas [80, 111, 112].

Este método de análise baseia-se na interação entre a radiação electromagnética da zona do infravermelho e as partículas sobre as quais incide. Quanto tal acontece, a energia da radiação é absorvida pelas espécies químicas, provocando vibrações nas ligações covalentes entre seus átomos, desde que a frequência da radiação incidente corresponda à dos níveis vibracionais dessas espécies químicas. Dado que ligações diferentes absorvem a frequências diferentes e características, a determinação dessas frequências permite obter informações sobre os grupos presentes numa molécula e a partir daí a identificação dos compostos existentes numa amostra [7, 80, 109, 111].

Para a realização de uma análise a uma argamassa por FTIR, esta é pulverizada e misturada com brometo de potássio, sendo depois comprimida, de forma a formar uma fina pastilha transparente, através da qual se faz passar um feixe monocromático de radiação infravermelha, sendo registado num detector a intensidade da radiação que atravessou a amostra. Este processo é repetido ao longo da gama de frequências pretendidas, obtendo-se o espectro infravermelho do material em análise, o qual corresponde a um gráfico onde em abcissas se tem o número de onda (inverso do comprimento de onda) e em ordenadas a transmitância ou absorvância. As bandas/picos obtidos correspondem aos números de onda a que ocorreram as absorções de energia por parte dos constituintes da amostra [109, 111]. Assim, a posição das bandas dará informação sobre os materiais presentes, enquanto a sua intensidade/área poderá ser relacionada com as suas concentrações [7, 109, 113].

A análise qualitativa de uma argamassa pode ser feita por comparação de espectros através da identificação das bandas características dos vários materiais que podem estar presentes. Indicam-se na tabela 7 valores característicos das principais bandas de alguns compostos inorgânicos passíveis de existirem em argamassas antigas.

composto		bandas características / cm^{-1}	referência
calcite (CaCO_3)		1425 / 875 / 715	[66, 87, 102, 111-114]
quartzo (SiO_2)		1080 / 780 / 695 / 460	[66, 87, 102, 113, 115]
gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)		1140 / 1117 / 669 / 604	[111]
feldspatos	albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	405 / 535	[112]
	ortóclase (KAlSi_3O_8)	435 / 635	[112]
óxidos de ferro	hematite (Fe_2O_3)	540 / 470	[102, 112, 114]
	magnesite (Fe_3O_4)	670 / 580	[112, 115]

Tabela 7 – Principais bandas características dos espectros no infravermelho de alguns compostos inorgânicos passíveis de existirem numa argamassa

Quanto à análise quantitativa, é possível estabelecer uma relação entre as massas de calcite e quartzo presentes numa argamassa, por comparação do rácio das áreas das bandas significativas destes compostos (respectivamente 876 cm^{-1} e 799 cm^{-1}) [113]. A partir de misturas destes dois compostos, de composição conhecida, traçam-se os espectros de infravermelho e calcula-se para cada uma o quociente entre as áreas das bandas. Obtém-se assim uma relação entre a composição e o quociente de áreas, com base na qual se pode estimar a proporção calcite/quartzo na amostra, depois de traçado o seu espectro de infravermelho e conhecido o rácio entre as áreas.

Nas análises por FTIR realizadas no presente trabalho foi utilizado um espectrofotómetro Nicolet 6700 com detector DTGS TEC. A amostra foi triturada em almofariz de ágata e misturada com brometo de potássio (KBr p.a., da Sidma-Aldrich), sendo esta mistura comprimida numa prensa manual Graseby Specac, de modo a obter-se uma fina pastilha. Os espectros foram registados no modo absorvância, no intervalo $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com 64 scans.

Tal como na difractometria de raios X, foram analisadas por FTIR três tipos de amostras: a fracção global (correspondente à amostra desagregada), a fracção de grossos (resíduo insolúvel da AQVH, de maiores dimensões) e a fracção de finos (resíduo insolúvel da AQVH, de menores dimensões).

5. Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nas várias técnicas de caracterização utilizadas e propõe-se a sua interpretação.

5.1. Observação directa

Com base na observação visual (à vista desarmada e à lupa) das amostras das argamassas em análise (antes de serem desagregadas) fez-se uma primeira identificação das suas características macroscópicas. Na tabela 8 apresenta-se uma descrição resumida dos principais aspectos observados e no Anexo I encontra-se o registo fotográfico das amostras e a descrição completa das propriedades macroscópicas registadas.

Amostra	Cor	Aspecto global	Coesão (1)	Outras observações
1	Creme (claro)	<ul style="list-style-type: none">• Existem inúmeros grânulos (pedras) com 1 a 2 mm, distribuídos de maneira mais ou menos homogénea e com variadas colorações, desde cinza escuro a castanho amarelado.	Friável	<ul style="list-style-type: none">• Só se distingue 1 camada.• Existe uma pedra escura com cerca de 1,5 cm.
2	Creme rosado claro	<ul style="list-style-type: none">• Distinguem-se grânulos (pedras) com cerca de 1 a 3 mm, distribuídos de maneira mais ou menos homogénea e com cor predominantemente cinza.• Observam-se vários pontos de cal, alguns de dimensões consideráveis.	Dura	<ul style="list-style-type: none">• Só se distingue 1 camada.• Existe uma pedra tipo seixo (branco) com cerca de 3 cm.
3	Creme (claro)	<ul style="list-style-type: none">• Relativamente homogéneo, existindo contudo alguns grânulos (pedras) com 1 a 2 mm e cor semelhante à da argamassa e outros pretos.• Apresenta pequenos pontos de cal.	Dura	<ul style="list-style-type: none">• Só se distingue 1 camada.• Argamassa de grão fino.
4	Castanho avermelhado	<ul style="list-style-type: none">• Relativamente heterogéneo, distinguindo-se partículas de diferentes dimensões e com alguma facilidade várias pedras (claras e escuras), algumas chegando aos 2 cm.• Distinguem-se bastantes pontos de cal, uns de pequenas dimensões e outros de maiores dimensões.	Dura	<ul style="list-style-type: none">• Só se distingue 1 camada.• Existe uma pedra tipo seixo (escuro) com cerca de 3 cm.• Ao desagregar a amostra apareceram muitas partículas de cor preta e detectou-se cheiro a “terra” e a “mofo”.

Amostra	Cor	Aspecto global	Coesão (1)	outras observações
5	Creme (claro)	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente homogéneo, existindo contudo alguns grânulos (pedras) com cerca de 1 mm e coloração branca, creme ou cinzenta. 	Friável	<ul style="list-style-type: none"> • Só se distingue 1 camada. • Durante a desagregação observaram-se alguns pontos de cal e algumas partículas de cor preta.
6	Creme (claro)	<ul style="list-style-type: none"> • Parte da amostra está em pó • Nos pedaços agregados, o aspecto é relativamente homogéneo, com bastantes grânulos (pedras) pequenos de cor cinza com cerca de 1 mm e alguns de maiores (1 a 1,5 cm), uns de cor branca, outros cinzentos e ainda um de cor rosada. 	Friável	<ul style="list-style-type: none"> • Só se distingue 1 camada.
7	Creme (escuro)	<ul style="list-style-type: none"> • Parte da amostra está em pó. • Nos pedaços agregados, o aspecto é relativamente homogéneo, existindo contudo grânulos (pedras) com cerca de 1 a 2 mm, de cor branco-acinzentada e alguns de maiores dimensões (cerca de 1 cm), também de cor branco-acinzentada. 	Friável	<ul style="list-style-type: none"> • Só se distingue 1 camada. • Durante a desagregação observaram-se alguns pontos de cal.
8	Creme rosado claro	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente heterogéneo, distinguindo-se vários grânulos (pedras) com 1 a 2 mm (uns brancos, outros cinzentos e ainda avermelhados). • Distinguem-se ainda vários pontos de cal, de dimensões médias. 	Friável	<ul style="list-style-type: none"> • Só se distingue 1 camada. • Existe uma pedra de forma lamelar cinzenta clara com cerca de 2 cm. • Na desagregação observaram-se algumas partículas de cor preta e foi detectado cheiro a “mofo”.
9	Creme	<ul style="list-style-type: none"> • Relativamente homogéneo. • Existem, contudo, algumas pedras com cerca de 1 mm, com cor branco-acinzentada. Existem também alguns grânulos (pedras) com cerca de 5 mm). • Distinguem-se vários pontos de cal, de pequenas dimensões e um outro com 1 cm de forma lamelar (3 mm de espessura). 	Friável	<ul style="list-style-type: none"> • Só se distingue 1 camada. • Durante a desagregação observaram-se 2 pontos de cal de grandes dimensões e outros de menores dimensões. • Detectaram-se algumas partículas de cor preta.

(1) a classificação da coesão da argamassa é feita de acordo com o indicado na tabela 2 (retirado de [81])

Tabela 8 – Descrição sucinta dos principais aspectos observados na análise visual das amostras

Verifica-se que, de uma forma geral, as amostras apresentam um aspecto relativamente homogéneo, parecendo assim haver uma boa dispersão de agregados no ligante. O tamanho do grão dos agregados é semelhante (médio a pequeno) embora, por vezes, existam casos onde as dimensões de algumas partículas são manifestamente maiores.

A cor das amostras é, na generalidade, creme, com alguma variação do tom. Apenas a amostra 4 tem uma cor acentuadamente diferente (castanho avermelhado), o que poderá, eventualmente, indiciar alguma diferença nos seus constituintes em relação às restantes amostras (já que a cor de uma argamassa está associada aos constituintes, sejam eles ligantes, agregados ou aditivos [72]), o que poderá levar a pensar numa origem diferente de um ou mais constituintes, pois a cor de uma argamassa está intimamente associada aos materiais de uma região [72].

Em termos de coesão, as amostras aparentam ter um comportamento semelhante. No entanto, e dado que as amostras 6 e 7 se apresentam parcialmente desagregadas, estas serão, provavelmente, as argamassas que terão menor resistência mecânica.

Em quase todas as amostras foram encontrados pontos de cal (apenas nas amostras 1 e 6 não foram observados), o que pode levar a admitir que em quase todas as argamassas houve mistura deficiente durante a sua preparação e/ou a cal utilizada foi mal extinta ou amassada com uma quantidade mínima de água para converter todo o CaO em Ca(OH)_2 [83].

A não detecção de quaisquer fragmentos cerâmicos em todas as amostras parece indicar que não houve intenção de lhes conferir hidráulicidade, pois estes aditivos aumentam a hidráulicidade das argamassas, tornando-as mais impermeáveis à água.

O cheiro a “mofo” de duas das amostras (4 e 8) pode ser relacionado com a presença de humidade e/ou talvez de material biológico que, ao decompor-se, origina, em algumas situações, este tipo de odor associado a bolor (no entanto não foi detectado durante a observação visual qualquer vestígio deste tipo de material).

5.2. Observação ao microscópio óptico

Depois de desagregadas as amostras foram observadas ao microscópio óptico, recolhendo-se informações sobre algumas das características microestruturais das argamassas. Na tabela 9 apresenta-se um resumo das principais características observadas e no Anexo II encontra-se o registo fotográfico dessa observação e a sua descrição.

Amostra	Cor do ligante	Cor dos agregados	Forma dos agregados	Dimensões dos agregados	Outras observações
1	Branco	Acastanhado	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas arredondadas. • Alguma esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores que o ligante. • Granulometria algo heterogénea. 	-----
2	Amarelo	Branco “leitoso”	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas muito arredondadas. • Alguma esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pequenos, mas maiores que o ligante. • Granulometria com alguma homogeneidade. 	• Existem pontos de cal com coloração branco “sujo”.
3	Branco “sujo”	Acastanhado	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas arredondadas. • Alguma esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores que o ligante. • Granulometria com alguma homogeneidade. 	• Existem pontos de cal com coloração esbranquiçada.
4	Branco “sujo”	Uns branco outros acastanhado	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas arredondadas. • Alguma esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores que o ligante. • Granulometria com alguma homogeneidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Existem pontos de cal com cor branca. • Foi detectado (quantidades ínfimas) material cilíndrico escuro (orgânico?) muito pequeno.
5	Branco “sujo”	Uns branco outros acastanhado	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas bem arredondadas. • Bastante esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pequenos, mas maiores que o ligante. • Granulometria com alguma homogeneidade. 	• Existem pontos de cal com coloração esbranquiçada.
6	Branco “sujo”	Uns branco outros acastanhado claro	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas arredondadas. • Grande esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores que o ligante. • Granulometria com alguma homogeneidade. 	-----
7	Branco “sujo”	Uns branco outros castanho avermelhado	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas arredondadas. • Grande esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores que o ligante. • Granulometria algo heterogénea. 	• Existem pontos de cal com coloração esbranquiçada.
8	Branco “sujo”	Uns branco outros acastanhado	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas arredondadas. • Grande esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores que o ligante. • Granulometria algo heterogénea. 	• Existem pontos de cal com cor branca e em alguns pequenos “pontos” castanhos.
9	Branco “sujo”	Uns acastanhado outros branco	<ul style="list-style-type: none"> • Arestas arredondadas. • Alguma esfericidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Maiores que o ligante. • Granulometria algo heterogénea. 	• Existem pontos de cal com cor branca e em alguns pequenos “pontos” castanhos.

Tabela 9 – Descrição sucinta dos principais aspectos observados ao microscópio óptico

Verifica-se que, globalmente, as amostras apresentam um ligante de coloração branco “sujo” (esbranquiçado) e agregados brancos e/ou castanhos (estes últimos em muito menor quantidade, de forma geral), relativamente bem misturados, o que parece confirmar a boa dispersão dos agregados no ligante que foi referida na observação directa.

Em relação às dimensões dos agregados verifica-se que o tamanho de grão não varia significativamente nas amostras nem de amostra para amostra, situando-se, por norma, abaixo dos 2 mm, o que permite classificá-los como areia [52, 53], muito provavelmente quartzítica, dado que a cor branca que a grande maioria apresenta é característica dessa natureza mineralógica. Tendo isto em conta e atendendo ao facto que, de forma geral, estas areias se apresentam com arestas polidas (arredondadas) e esfericidade elevada, pode-se admitir que terão uma proveniência fluvial [35, 55, 82, 83].

Confirma-se que apenas nas amostras 1 e 6 não foram encontrados pontos de cal. Nas restantes, estes existem, apresentando principalmente forma arredondada e dimensões pequenas a médias.

Também a ausência de fragmentos cerâmicos se confirma, reforçando a ideia de que não se pretendeu conferir intencionalmente um aumento de hidraulicidade às argamassas.

5.3. Análise química por via húmida

Na análise química por via húmida fez-se um ataque ácido com $\text{HCl } 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, à temperatura ambiente, durante 4 h, com agitação mecânica suave. Os ensaios foram efectuados em duplicado para cada uma das argamassas em estudo, encontrando-se no Anexo III os resultados obtidos. Com base nesses resultados calculou-se a composição simplificada das argamassas e a partir desta estimaram-se os respectivos traços: traço mássico actual, traço mássico original e traço volumétrico original.

Para a determinação do traço mássico actual admitiu-se a total carbonatação do ligante, o que parece perfeitamente plausível por se tratar de argamassas que se encontravam à superfície e serem suficientemente antigas para se poder pensar que a reacção está completa. Admitiu-se ainda que os finos são agregados de menores dimensões (o que parece aceitável, se considerarmos os resultados da difracção de raios X, que indicam que grossos e finos aparentam ter composições idênticas), pelo que o teor em agregados corresponde ao resíduo insolúvel (soma dos grossos e finos).

Tendo em conta que as argamassas eram preparadas com cal apagada (Ca(OH)_2), e com base na reacção de carbonatação (equação 5), calculou-se o traço mássico original, que

relaciona o teor de cal com o dos agregados a quando da preparação da argamassa. Em função dos dados existentes admitiu-se que a cal original teria na sua constituição quase exclusivamente hidróxido de cálcio, o que é bastante aceitável, já que o carbonato de cálcio detectado nas argamassas analisadas é o ligante predominante, de acordo com os resultados das outras técnicas utilizadas.

A preparação da argamassa era feita com base em proporções volumétricas e não mássicas, pelo que se tentou estimar o traço volumétrico original das argamassas. Para tal recorreu-se às massas volúmicas aparentes da cal apagada em pó (Ca(OH)_2) para o ligante e da areia de granulometria média para construção para os agregados. Conjugando os vários valores disponíveis na literatura, e não havendo melhores dados, optou-se por utilizar os valores médios mais correntes ($0,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a cal [3] e $1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a areia [54]). É certo que estes valores enfermam de alguma incerteza, pois dependem do tipo e características do material utilizado e poderão não corresponder integralmente aos das argamassas, mas permitirão, pelo menos, conduzir a uma ideia aproximada do traço volumétrico original.

Os cálculos efectuados para a obtenção da composição das argamassas e dos seus traços encontram-se no Anexo IV, apresentando-se na tabela 10 os resultados obtidos.

Amostra	humidade % (m/m)	carbonatos % (m/m)	Resíduo insolúvel		Traço (ligante:agregados)		
			grossos % (m/m)	finos % (m/m)	mássico actual	mássico original	volumétrico original
1	0,74	32,11	58,74	9,15	1:2,1	1:2,9	1:1,5
2	4,08	23,54	56,29	20,17	1:3,2	1:4,4	1:2,2
3	0,73	38,53	48,89	12,58	1:1,6	1:2,2	1:1,1
4	16,89	27,36	49,51	23,13	1:2,7	1:3,6	1:1,8
5	0,22	38,43	56,16	5,41	1:1,6	1:2,2	1:1,1
6	1,32	43,81	50,77	5,42	1:1,3	1:1,7	1:0,9
7	5,74	21,29	45,33	33,38	1:3,7	1:5,0	1:2,5
8	3,01	46,62	41,69	11,69	1:1,1	1:1,6	1:0,8
9	0,58	12,41	66,32	21,27	1:7,1	1:9,5	1:4,8

Tabela 10 – Composição ponderal simplificada (base seca, excepto humidade) das argamassas obtida a partir da análise química por via húmida e respectivos traços

Da análise da tabela 10 podemos constatar que a humidade é baixa para a grande maioria das amostras (cinco, mais de metade, apresentam valores abaixo de 1,5 %). Das restantes, as 2, 7 e 8 têm valores entre 3 e 6 % e, destacando-se de todas as outras, temos a amostra 4, cujo valor é o maior e bastante superior a todos (cerca de 17 %).

Quanto ao teor em carbonatos (CaCO_3) verifica-se que em todas as amostras é sempre inferior ao total de resíduos insolúveis (agregados), o que é perfeitamente natural, atendendo ao modo de preparação de argamassas, onde o ligante é colocado em menor proporção relativamente aos agregados. Em termos globais, as amostras apresentam uma gama de valores para os carbonatos que se situa entre os 10 e os 50 %. Apesar deste intervalo relativamente largo a grande maioria situa-se entre 30 a 40 %. A argamassa 8 é a mais rica em carbonatos, com quase 50 % e a mais pobre a 9, um pouco acima dos 10 %, sendo esta a que mais se afasta do conjunto de resultados obtidos.

Quanto à época de construção, apenas a amostra do século XIX (amostra 9) se afasta nitidamente da globalidade, sendo o seu teor em carbonatos o mais baixo de todos.

Quanto ao resíduo insolúvel (que se considerou, no seu conjunto como sendo os agregados), podemos verificar que o teor em finos é sempre menor que o de grossos. De facto, a percentagem de finos no resíduo insolúvel é sempre inferior a 50 %, sendo o valor máximo para a amostra 7 (42 %) e o mínimo para amostra 5 (8 %). Na globalidade, pode-se considerar que, em média, os finos constituem cerca de $\frac{1}{4}$ da massa dos agregados (excepto para as amostras 5, 6 e 7), já que a maioria dos valores se situa à volta dos 25 %.

Em termos absolutos, os grossos são os constituintes com maior concentração nas amostras e constituem, de um modo geral, a maioria da argamassa, com excepção das amostras 7 e 8, embora qualquer delas se situe acima dos 40 % (mesmo a amostra com menor teor tem um pouco mais de 40 %). Em todos os casos, excepto novamente a amostra 8, o teor de grossos é superior ao de carbonatos.

No caso dos finos, na globalidade e em termos absolutos, são a parte com menor concentração nas argamassas, excepto para as amostras 7 e 9, onde ultrapassam os carbonatos. Verifica-se, para estes constituintes, alguma heterogeneidade nos seus teores, os quais vão desde cerca de 5 % (amostras 5 e 6) até acima de 30 % (amostra 7). Podemos, ainda assim, distinguir três “grupos”: abaixo de 15 %, onde está a maioria das amostras (cinco ao todo); acima de 30 % (apenas a amostra 7) e entre 15 e 30 % (três amostras, as 2, 4 e 9).

Em relação aos traços, verifica-se que o traço mássico actual varia entre 1:1 (amostra 8) e 1:7 (amostra 9), sendo a grande maioria 1:1, 1:2 ou 1:3.

Quanto ao (presumível) traço volumétrico original das argamassas (o qual se refere à altura da sua preparação), estes situam-se entre 1:1 e 1:5. Este último traço, que corresponde à amostra 9, é, aliás, o único que se afasta das proporções habitualmente recomendadas (entre 1:1 a 1:3). De facto, a esmagadora maioria das restantes argamassas apresentam um traço volumétrico de 1:1 ou 1:2 e a amostra 7 uma relação 1:3.

No que concerne à época de construção, verifica-se que nas argamassas do século XII (amostras 1, 2, 3 e 4), o traço volumétrico é maioritariamente 1:2, enquanto para as do século XVI (amostras 5, 6, 7 e 8) esse traço se situa preferencialmente em 1:1. A argamassa do século XIX (amostra 9) apresenta o maior traço volumétrico original de todas, 1:5, significando isto que é a mais pobre em ligante. Constatase assim que, com excepção da argamassa mais recente, a relação ligante:agregados utilizada corresponde à recomendada e que era habitual utilizar-se.

Referir ainda que a heterogeneidade de cada amostra analisada pode introduzir algum erro na análise, pois de toma para toma a composição pode variar. Para minimizar esse factor foram feitos ensaios em duplicado para cada amostra e considerada a sua média. Também as aproximações assumidas para a realização do cálculo dos traços (como por exemplo, considerar que o ligante é apenas CaCO_3 , ou o uso de valores médios “gerais” para as massas volúmicas) poderão ter sido fonte de erros.

5.4. Difracção de raios X

A difracção de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nas argamassas e assim caracterizá-las do ponto de vista mineralógico.

Em todas as argamassas em estudo foram analisadas as amostras totais (fracção global) e o resíduo insolúvel proveniente da análise química por via húmida (fracções de grossos e de finos). A título de exemplo apresenta-se na figura 39 os difractogramas obtidos para a amostra 5. No Anexo V encontram-se os difractogramas obtidos para todas as argamassas e na tabela 11 apresenta-se a informação retirada da sua análise.

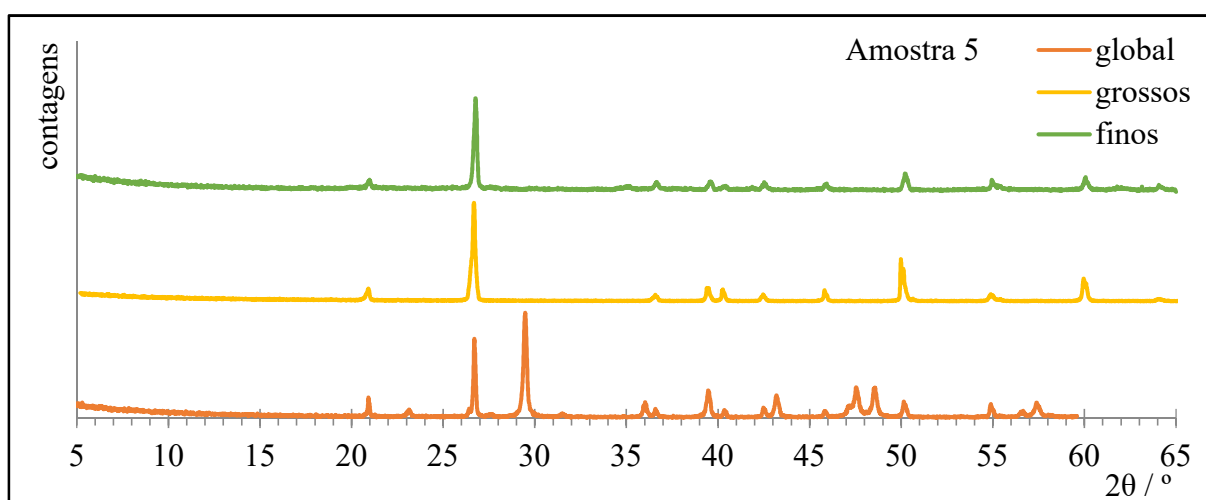


Figura 39 – Difractogramas obtidos para a amostra 5

Amostra		quartzo (SiO ₂) [33-161]	calcite (CaCO ₃) [5-586]	feldspatos (albite / anortite / ortóclase) *	ilite (KAl ₄ Si ₂ O ₁₂) [26-0911]	moscovite KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ [7-42]
1	global	++	++	—	—	—
	grossos	++	—	—	—	—
	finos	++	—	v	—	v?
2	global	++	++	v	—	—
	grossos	++	—	—	—	—
	finos	++	—	v	v	—
3	global	++	++	—	—	—
	grossos	++	—	—	—	—
	finos	++	—	v	—	—
4	global	++	++	—	—	—
	grossos	++	—	—	—	—
	finos	++	—	v	v?	—
5	global	++	++	v	—	—
	grossos	++	—	—	—	—
	finos	++	—	v?	—	—
6	global	++	++	—	—	—
	grossos	++	—	—	—	—
	finos	++	—	v	—	—
7	global	++	++	+	—	—
	grossos	++	—	v	—	—
	finos	++	—	+	v?	—
8	global	++	++	—	—	—
	grossos	++	—	—	—	—
	finos	++	—	v	v?	—
9	global	++	++	+	—	—
	grossos	++	—	+	—	—
	finos	++	—	v	v?	—

* albite: NaAlSi₃O₈ [9-466] / anortite: CaAl₂Si₂O₈ [41-1486] / ortóclase: KAlSi₃O₈ [31-966]

os números entre parêntesis rectos correspondem à referência da ficha de dados ICDD do composto

Notação: ++ abundante / + presente / v vestígios / ? dúvidas na presença / — não detectado

Tabela 11 – Composição mineralógica qualitativa das argamassas (fracção global, grossos e finos)

Em relação aos difractogramas obtidos observa-se que, na generalidade, para cada fracção, o padrão apresentado é muito semelhante entre si, o que, à partida, indicia composições mineralógicas semelhantes.

Efectivamente identifica-se quartzo e calcite em todas as fracções globais, sendo estes materiais fortemente predominantes e em cinco casos os únicos (amostras 1, 3, 4, 6 e 8). Nos restantes, foram detectados ainda feldspatos (albite e/ou anortite e/ou ortóclase) em baixas concentrações (amostras 7 e 9) ou apenas vestígios (amostras 2 e 5).

Em todas as fracções de grossos foi identificado quartzo, sendo este o único constituinte na quase totalidade das amostras. Apenas nas amostra 7 e 9 se detectaram feldspatos, sendo apenas vestigiais na amostra 7. Foi também nestas duas amostras que se identificou, para a fracção global, este tipo de mineral em pequenas quantidades, o que parece indicar alguma concordância.

Nas fracções de finos, em todas as amostras foi identificado mais uma vez quartzo, também de forma predominante e, além deste, feldspatos. Em todos os casos, excepto para as amostras 3, 5 e 6) parecem existir ainda vestígios de outros constituintes, nomeadamente moscovite (amostra 1) ou ilite (amostras 2, 4, 7, 8 e 9).

Dado que a ilite é uma variedade de moscovite e que ambas fazem parte do grupo das micas e que, tal como os feldspatos, são aluminossilicatos [65, 116], poder-se-á dizer que as todas as fracções de finos analisadas são constituídas fundamentalmente por quartzo, apresentando pequenas quantidades ou vestígios de vários aluminossilicatos.

Comparando, para cada amostra, a composição das fracções de grossos e de finos, é razoável pensar-se que os finos serão areias (tal como os grossos), mas de menores dimensões e com alguns aluminossilicatos. Assim, parece justificar-se a aproximação feita para o cálculo dos traços de considerar que o resíduo sólido corresponde aos agregados, sendo estes areias quartzíticas.

O conjunto de resultados obtidos aponta para que as argamassas em estudo tenham uma composição qualitativa semelhante, sendo caracterizadas pela presença de um ligante de cal aérea do tipo calcítica (CaCO_3) com agregados do tipo silicioso (areia quartzítica) e quantidades pequenas a residuais de aluminossilicatos.

A existência de calcite (CaCO_3) nas argamassas era já esperada, dado que a reacção da cal com o CO_2 atmosférico conduz à sua formação.

Quanto ao quartzo, é também perfeitamente justificável a sua presença, uma vez que as areias habitualmente usadas em argamassas são as siliciosas, devido à maior resistência deste material às acções corrosivas dos agentes externos.

O facto de não se ter encontrado calcite nas fracções correspondentes ao resíduo sólido, permite admitir que o ataque ácido efectuado na análise química por via húmida foi eficaz, promovendo a digestão completa dos carbonatos.

Em nenhum difractograma foi identificado Ca(OH)_2 (portlandite). Apesar de a difracção de raios X dificilmente detectar constituintes minoritários pode-se admitir, ainda assim, que a carbonatação do ligante foi praticamente total, corroborando a premissa que tinha sido considerada para o cálculo da composição e traços das argamassas com base nos resultados da análise química por via húmida.

Também não foi identificado gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) em nenhum difractograma.

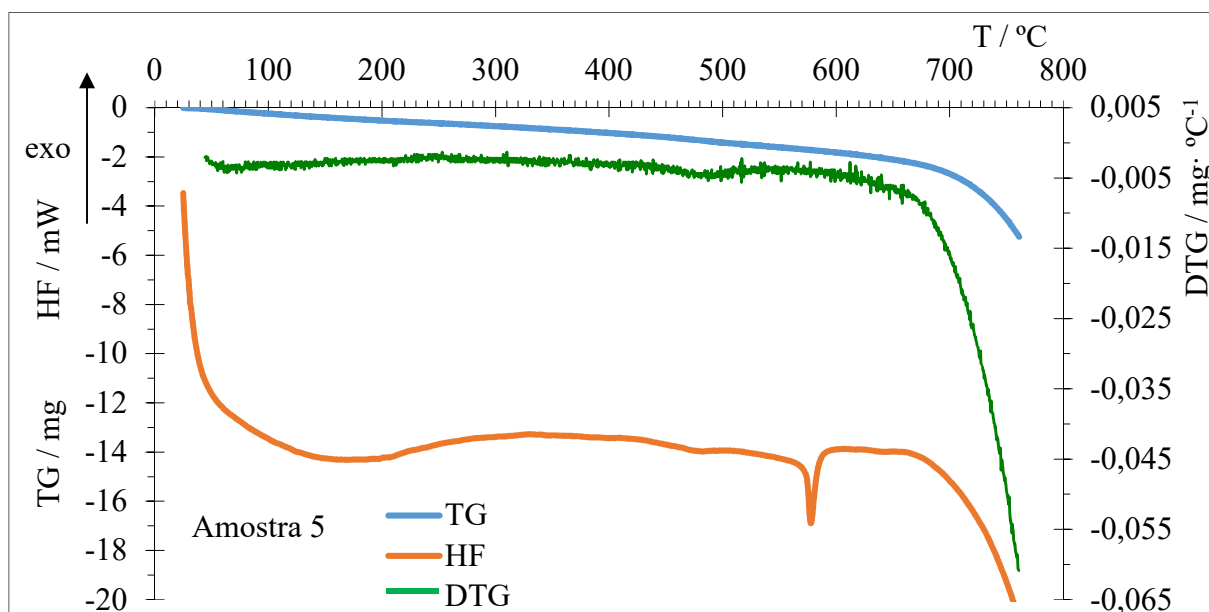
Apesar da análise dos difractogramas não ter revelado a presença de qualquer composto de magnésio (como por exemplo, dolomite - CaMgCO_3 , magnesite - MgCO_3 ou hidromagnesite - $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), a sua presença nas argamassas não pode ser descartada, já que os resultados da análise térmica e da espectrometria de absorção atómica indicam a sua existência, embora em baixa concentração. A sua não detecção pode, efectivamente, dever-se ao facto da difractometria de raios X não permitir identificar materiais com baixos teores, podendo os seus picos de difracção ficar ocultados pelos da calcite e/ou do quartzo, naturalmente muito maiores pois são os constituintes predominantes. Acresce ainda que materiais amorfos não são identificáveis por esta técnica e poderá ter-se tido uma menor cristalinidade por parte destes minerais nas amostras das argamassas analisadas.

5.5. Análise térmica

A análise térmica serviu fundamentalmente para estudar o ligante. Analisaram-se amostras da fracção global de todas as argamassas em estudo, apresentando-se, a título de exemplo, na figura 40 o termograma obtido para a amostra 5 e no Anexo VI, os termogramas de todas as argamassas.

De um modo geral, as amostras apresentam termogramas típicos de argamassas de cal aérea, essencialmente calcítica, já que as perdas de massa mais acentuadas se verificam a partir dos 600 °C, as quais se podem atribuir à descarbonatação dos carbonatos e especialmente à decomposição térmica da calcite.

Na curva da HF detectou-se, em todas as amostras, um pico endotérmico a cerca de 570 °C, sem perda de massa associada na TG, que identifica o quartzo, pois corresponde à sua transição de fase de $\alpha \rightarrow \beta$.



TG – variação da massa da toma / HF – variação da entalpia / DTG – 1ª derivada da curva TG

Figura 40 – Termograma obtido para a amostra 5 (fracção global)

A partir da análise conjunta da curva termogravimétrica e respectiva 1ª derivada, determinaram-se, para cada um dos termogramas analisados, intervalos de temperatura onde ocorreram perdas de massa significativas e que podem ser associados à existência de determinados compostos, conduzindo à sua identificação e posteriormente à sua quantificação, apresentando-se na tabela 12 os valores considerados.

Amostra	massa inicial / mg	perdas de massa / mg					
		25–120 °C	120–200 °C	200–400 °C	400–500 °C	500–600 °C	600–650 °C
1	79,50	0,57	0,21	0,30	0,50	0,90	0,18
2	61,70	4,19	0,77	0,80	1,50	1,04	0,59
3	102,90	0,97	0,31	0,52	0,92	0,73	0,22
4	97,10	18,52	0,91	0,29	0,34	0,59	0,09
5	110,23	0,30	0,22	0,25	0,53	0,40	0,17
6	87,00	1,24	0,23	0,42	0,79	0,68	0,72
7	76,82	4,01	1,04	0,69	1,31	0,99	0,31
8	69,96	2,60	0,44	0,50	1,53	1,31	0,79
9	91,10	0,74	0,28	0,18	0,75	0,83	0,33

Tabela 12 – Perdas de massa das argamassas por intervalo de temperatura

As perdas de massa que ocorrem abaixo de 120 °C devem-se à evaporação da humidade que possa existir na amostra por perda de água fisicamente adsorvida e higroscópica, enquanto no intervalo 120 – 200 °C poderão ocorrer perdas de água de cristalização de eventuais sais hidratados que estejam presentes nas amostras.

Os intervalos 200 – 400 °C, 400 – 500 °C e 600 – 650 °C estão associados à decomposição dos compostos de magnésio, respectivamente hidromagnesite, magnesite e dolomite (neste último caso, apenas a decomposição do seu carbonato de magnésio).

Considerou-se que entre os 500 – 600 °C a perda de massa se deve à desidroxilação dos aluminossilicatos constituintes dos agregados, pois é nesta gama de temperaturas que os minerais deste tipo que foram detectados na difractometria de raios X sofrem este tipo de reacção [65, 93].

Apesar se conseguir detectar a presença de calcite, não foi possível determinar as perdas de massa relativas à sua decomposição (acima dos 600 °C) porque, como por questões técnicas não se pôde ultrapassar os 770 °C, não se conseguiu a sua decomposição total (como se pode ver pelos termogramas, onde não se verifica o aparecimento de um patamar depois da diminuição acentuada de massa), que ocorre para valores acima de 800 °C.

Com base nas perdas de massa registadas e atendendo aos compostos identificados nos termogramas, determinou-se o respectivo teor em cada argamassa, recorrendo às equações químicas que traduzem as suas decomposições térmicas (equações 15, 16 e 17). Calculou-se ainda a humidade e fez-se uma avaliação da hidraulicidade das argamassas. Na tabela 13 indicam-se os resultados obtidos, cujos cálculos se encontram no Anexo VII.

Amostra	humidade % (m/m)	hidromagnesite % (m/m) (base seca)	magnesite % (m/m) (base seca)	dolomite % (m/m) (base seca)	hidraulicidade % (m/m)
1	0,72	1,97	-----	-----	1,1 => nh
2	6,79	7,22	-----	-----	1,8 => nh
3	0,94	2,65	-----	-----	0,7 => nh
4	19,07	-----	-----	-----	0,8 => nh
5	0,27	-----	0,92	-----	0,4 => nh
6	1,43	2,54	-----	3,52	0,8 => nh
7	5,22	4,92	-----	-----	1,4 => nh
8	3,72	3,85	1,57	4,91	1,9 => nh
9	0,81	1,03	0,84	-----	0,9 => nh

nh: argamassa não hidráulica (< 3 % (m/m))

Tabela 13 – Teores em humidade, compostos de magnésio e grau de hidraulicidade

Os valores encontrados para a humidade das amostras são, de um modo geral, baixos (a maioria tem menos de 1,5 %) e da mesma ordem de grandeza dos encontrados pela análise química por via húmida. Também aqui a amostra 4 é a que apresenta um maior valor (cerca de 19 %), bastante superior ao das restantes.

Apesar de ser possível contabilizar variações de massa nos vários intervalos considerados, apenas quando essa variação era característica de um determinado composto, se utilizou para determinar o seu teor na argamassa. É por essa razão que, por exemplo, na amostra 4, apesar de se ter registado uma pequena variação de massa entre os 200 – 400 °C, se considerou que não havia hidromagnesite, pois o termograma não apresenta um comportamento que indique a sua presença.

Em todas as argamassas, excepto para as amostras 4 e 5, parece existir hidromagnesite ($4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$), sempre em teores baixos (quase todos abaixo de 5 % e apenas no caso da amostra 2 ligeiramente acima de 7 %).

Em relação à magnesite (MgCO_3), considerou-se existir apenas nas amostras 5, 8 e 9, verificando-se que a sua concentração é pequena, não ultrapassando os 2 % a de maior teor (amostra 8) e nas outras duas é inferior a 1 %. Apesar de os termogramas das amostras 1, 2, 3, 6 e 7 apresentarem indícios de decomposição de magnesite, considerou-se que as quantidades determinadas eram, na realidade, as resultantes da decomposição da hidromagnesite (equação 15), pelo que este composto não estaria originalmente na amostra, concluindo-se assim pela sua ausência na argamassa.

Apenas nas amostras 6 e 8, os termogramas parecem compatíveis com a presença de dolomite ($\text{CaMg(CO}_3)_2$), verificando-se que o teor desta, em ambos os casos, não ultrapassa os 5 %.

Na globalidade, o teor de um dado composto de magnésio numa argamassa, não ultrapassa os 5 % (excepto para a amostra 2, onde a hidromagnesite chega aos 7 %), sendo, no seu conjunto, sempre inferior a 10 % (valor máximo que se verifica para a amostra 8). Pode-se, portanto, admitir que os compostos de magnésio existentes nas argamassas em estudo terão concentrações reduzidas, o que poderá justificar a sua não detecção a quando da análise por difracção de raios X. No entanto, e atendendo aos resultados da espectrometria de absorção atómica, onde foi possível quantificar o ião magnésio no resíduo solúvel proveniente da análise química por via húmida, parece plausível a sua existência.

Não foi possível conseguir a decomposição total da calcite (que se completa a temperaturas acima da máxima alcançada), pelo que não se puderam determinar as respectivas perdas de massa, não se conseguindo por isso calcular o seu teor nem estimar o traço das

argamassas. Contudo os termogramas indicam que acima dos 600 °C começa a verificar-se uma grande diminuição da massa da amostra, permitindo concluir que a calcite se encontra em grande quantidade nas argamassas, sendo o principal constituinte do ligante.

A impossibilidade de determinar a massa de dióxido de carbono resultante da decomposição da calcite não permitiu também que se fizesse o quociente entre esse valor e a massa perdida por desidroxilação dos aluminossilicatos, que daria informações sobre o grau de hidraulicidade da argamassa. No entanto, foi possível comparar a perda de massa atribuída à desidroxilação dos aluminossilicatos com a massa total da amostra seca (coluna hidraulicidade da tabela 13), que é também um critério para aquilatar a hidraulicidade de uma argamassa.

Como se pode constatar na referida tabela, todos os valores deste quociente estão abaixo de 3 %, podendo, assim, considerar-se que as argamassas em estudo não apresentam características hidráulicas, o que é compatível com os resultados da difracção de raios X, onde se encontraram baixos teores de aluminossilicatos.

A análise dos termogramas não revelou indícios da existência nem de gesso nem de hidróxido de cálcio, o que também está de acordo com os resultados da difractografia de raios X.

Pode-se assim dizer que a análise térmica das argamassas aponta para que em todas se tenha um ligante aéreo (não foi detectada elevada hidraulicidade), essencialmente calcítico (os teores de calcite, apesar de não terem sido calculados são claramente muito superiores aos de qualquer outro constituinte do ligante).

5.6. Análise química por espectrometria de absorção atómica

Na análise química por espectrometria de absorção atómica analisou-se a fracção solúvel das amostras que resultou do ataque ácido efectuado na análise química por via húmida. Os resultados obtidos e os cálculos subsequentes encontram-se no Anexo VIII e permitiram obter informações sobre a composição simplificada das argamassas, a composição química do ligante e uma estimativa dos vários traços das argamassas (traço mássico actual, traço mássico original e traço volumétrico original), que constam das tabelas 14, 15 e 16, respectivamente.

Na tabela 14 apresenta-se a composição simplificada de cada uma das argamassas em estudo, utilizando-se os valores médios obtidos para os teores, na argamassa, de cálcio e magnésio (expressos na forma de carbonato) e para o ferro, na forma de óxido.

Amostra	CaCO ₃ % (m/m) (base seca)	MgCO ₃ % (m/m) (base seca)	Fe ₂ O ₃ % (m/m) (base seca)
1	25,45	1,92	0,77
2	17,76	2,09	1,84
3	36,59	1,89	0,81
4	17,99	3,66	1,89
5	33,92	1,88	0,53
6	35,64	2,29	0,81
7	15,68	1,97	1,73
8	41,35	1,78	0,95
9	10,46	1,32	0,72

Tabela 14 – Teores em carbonato de cálcio, carbonato de magnésio e óxido de ferro (III) nas amostras, a partir da espectrometria de absorção atómica

Em todas as amostras o CaCO₃ é, dos três considerados, o constituinte com maior teor, enquanto o MgCO₃ e o Fe₂O₃ estão em muito menor percentagem, sendo o óxido de ferro o menor de todos.

O maior valor de carbonato de cálcio regista-se para a amostra 8 (um pouco acima dos 40 %) e o menor para a amostra 9 (ligeiramente acima de 10 %), estando as amostras 2, 4 e 7 próximas entre si (entre 16 e 18 %), tal como as amostras 3, 5 e 6 (cerca de 35 %).

Quanto ao MgCO₃, os valores obtidos têm ordens de grandeza semelhantes, apresentando a amostra 4 o maior valor (abaixo de 4 %), sendo o menor o da amostra 9 (um pouco acima de 1 %). Para as restantes amostras, os valores situam-se à volta de 2 %. Se compararmos estes valores com os obtidos pela análise térmica (contabilizando todo o magnésio aí detectado sob a forma de MgCO₃) verifica-se que os valores são da mesma ordem de grandeza, à excepção da amostra 4 (onde não se identificou nenhum composto de magnésio) e das amostras 2, 7 e 8, cujos teores são um pouco superiores na análise térmica.

Em relação ao Fe₂O₃ os valores encontrados são também muito próximos entre si, variando, grosso modo, entre 0,5 % (amostra 4) e 2 % (amostra 5).

Estes baixos valores encontrados quer para o magnésio, quer para o ferro, podem explicar, mais uma vez, a razão por que não foram detectados nos difractogramas compostos onde possam existir.

Para se poder ter uma noção das características do ligante, apresenta-se ainda, na tabela 15, a percentagem mássica de cálcio e magnésio na cal, na forma de carbonatos, considerando que estes constituem, no seu conjunto, o ligante. Dado que o ferro apresenta

valores baixos, esta aproximação parece aceitável e como não é possível, por esta técnica, saber qual(is) o(s) mineral(is) em que o magnésio está presente, optou-se por contabilizar este elemento na forma de carbonato.

Amostra	CaCO ₃ % (m/m)	MgCO ₃ % (m/m)
1	93,00	7,00
2	89,49	10,51
3	95,09	4,91
4	83,10	16,90
5	94,76	5,24
6	93,95	6,05
7	88,82	11,18
8	95,87	4,13
9	88,77	11,23

Tabela 15 – Teores em carbonato de cálcio e carbonato de magnésio no ligante

O teor de CaCO₃ está sempre acima de 80 % (o valor mais baixo, correspondente à amostra 4, é de 83 %), chegando ao máximo de cerca de 95 % (amostra 8, embora as amostras 1, 3, 5 e 6 estejam bastante perto). Nas restantes situa-se no caso dos 90 %.

No caso do MgCO₃, o maior teor regista-se para a amostra 4 (cerca de 17 %), estando as restantes amostras significativamente afastadas. Destas podem considerar-se dois “grupos”: um, onde se registam valores da ordem dos 10 % (amostras 2, 7 e 8) e outro, entre os 4 e 7 % (amostras 1, 3, 5, 6 e 8, sendo esta a que tem o valor mais baixo).

Verifica-se, assim, que o carbonato de cálcio é, para todas as amostras, o constituinte do ligante com maior teor, enquanto o magnésio (considerado na forma de carbonato) está nitidamente em muito menor percentagem, o que corrobora a ideia de se ter cal essencialmente calcítica.

A partir dos teores dos carbonatos na argamassa e dos dos agregados (obtidos por diferença em relação ao total), calcularam-se os respectivos traços (traço mássico actual, traço mássico original e traço volumétrico original), que se apresentam na tabela 16.

Amostra	Traço (ligante:agregados)		
	mássico actual	mássico original	volumétrico original
1	1:2,7	1:3,6	1:1,8
2	1:4,0	1:5,5	1:2,7
3	1:1,6	1:2,2	1:1,1
4	1:3,6	1:4,9	1:2,5
5	1:1,8	1:2,4	1:1,2
6	1:1,6	1:2,2	1:1,1
7	1:4,7	1:6,3	1:3,2
8	1:1,3	1:1,8	1:0,9
9	1:7,5	1:10,2	1:5,1

Tabela 16 – Traços das argamassas, a partir dos resultados da espectrometria de absorção atómica

O traço mássico actual das argamassas estudadas situa-se entre 1:1 (amostra 8) e 1:8 (amostra 9), sendo o mais comum 1:2 (amostras 3, 5 e 6). O maior valor afasta-se significativamente dos restantes, não se enquadrando nos valores habitualmente utilizados. Registe-se ainda a existência de 2 argamassas com traço mássico actual de 1:4 e uma com 1:5.

Quanto ao (presumível) traço volumétrico das argamassas, constata-se que apenas a amostra 9 não se situa na tradicional gama (1:1 a 1:3), apresentando um valor um pouco acima (1:5). Das restantes, quatro têm 1:4 (amostras 3, 5, 6 e 8), três 1:3 (amostras 2, 4 e 7) e apenas uma 1:2 (amostra 1).

Em termos de época de construção, é a amostra mais recente (amostra 9, século XIX) a que apresenta maior proporção de agregados.

Quer nas argamassas do século XII (amostras 1, 2, 3 e 4), quer nas do século XVI (amostras 5, 6, 7 e 8), os traços são os tradicionais, verificando-se existirem em ambas as épocas as três proporções.

Quando se comparam os valores obtidos com os calculados com base na análise química por via húmida, verifica-se que, para cada amostra, são semelhantes, embora os obtidos com base na espectrometria de absorção atómica sejam ligeiramente superiores.

5.7. Análise química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise química por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier permite analisar as amostras das argamassas não só qualitativamente, mas também quantitativamente. Para todas as argamassas em estudo foram analisadas as amostras totais (fracção global) e o resíduo insolúvel proveniente da análise química por via húmida (fracções de grossos e de finos). A título de exemplo apresenta-se na figura 41 os espectros obtidos para a amostra 5, encontrando-se no Anexo IX, os espectros obtidos para todas as argamassas.

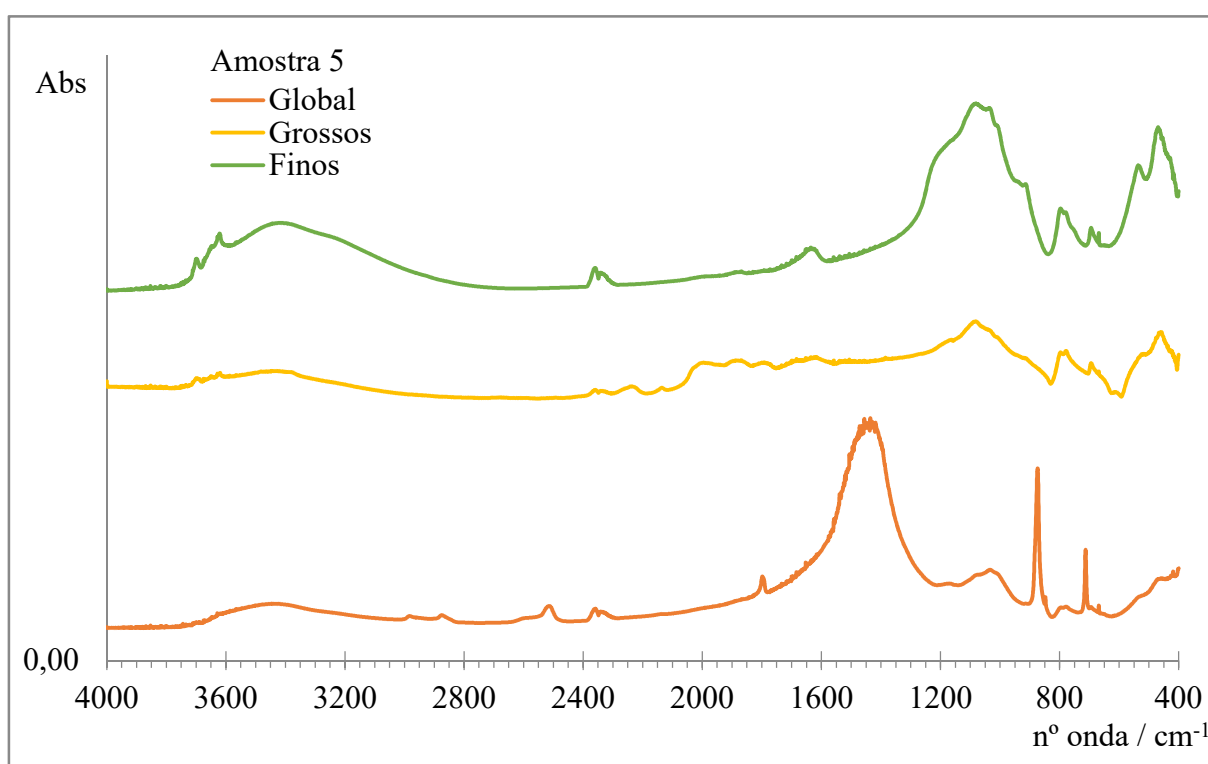


Figura 41 – Espectros FTIR obtidos para a amostra 5

5.7.1. Análise qualitativa

A informação qualitativa compilada da análise dos espectros de infravermelhos das amostras das argamassas encontra-se na tabela 17. Verifica-se que, na generalidade, para cada fracção, o padrão apresentado é muito semelhante entre si, o que, à partida, indicia composições mineralógicas semelhantes. Na fracção global identificou-se quartzo e calcite e nas fracções resultantes do resíduo sólido proveniente da análise química por via húmida, apenas quartzo, comprovando-se novamente que o ataque ácido foi eficaz. Não foi identificado hidróxido de cálcio nem compostos orgânicos em qualquer das fracções.

Amostra		quartzo (SiO ₂)	calcite (CaCO ₃)
1	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
2	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
3	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
4	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
5	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
6	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
7	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
8	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–
9	global	+	+
	grossos	+	–
	finos	+	–

Notação: + presente / – não detectado

Tabela 17 – Principais constituintes das argamassas (fracção global, grossos e finos) identificados na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A existência de quartzo é perfeitamente natural, visto corresponder aos agregados, por norma, areias siliciosas. De igual modo, a existência de calcite (na fracção global) é também expectável, já que provém da carbonatação do ligante.

O conjunto de resultados reforça assim que as argamassas em estudo terão uma composição qualitativa semelhante; areia quartzítica como agregados e cal aérea do essencialmente calcítica como ligante.

5.7.2. Análise quantitativa

Para avaliar o traço das argamassas procurou determinar-se a relação quartzo/calcite nas fracções globais das amostras. Foram preparadas misturas destes dois compostos (puros e finamente divididos) em proporções diferentes e conhecidas e traçado o respectivo espectro de infravermelho, a partir do qual se calculou o quociente entre as áreas de bandas de absorção características (CaCO_3 : $\nu = 876 \text{ cm}^{-1}$ e SiO_2 : $\nu = 799 \text{ cm}^{-1}$ [113]), de modo a estabelecer-se uma relação entre o traço mássico actual e as absorvâncias registadas. No Anexo X indicam-se os cálculos efectuados, apresentando-se a seguir, na tabela 18, os resultados obtidos.

Amostra	Traço mássico actual (ligante:agregados)
1	1:0,5
2	1:0,5
3	1:0,5
4	1:0,5
5	1:0,5
6	1:0,5
7	1:0,5
8	1:0,5
9	1:0,6

Tabela 18 – Traço mássico actual das argamassas calculado a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os resultados obtidos estão em total discordância com os obtidos por outras técnicas e são pouco consentâneos com o esperado e afastados da realidade, pelo que não serão considerados para a caracterização das argamassas.

Uma possível explicação para esta situação é a heterogeneidade de granulometria das amostras moídas, resultante da dificuldade em triturar adequadamente os constituintes das argamassas, especialmente quando uma grande porção é quartzo, um material bastante resistente à acção mecânica. Efectivamente, na literatura é referido que as dimensões das partículas e, conseqüentemente, o seu “empacotamento”/densidade de “empacotamento” podem influenciar significativamente os resultados [113].

Observando a figura 42, onde se apresentam os espectros de misturas $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ com granulometria diferente, constata-se que, apesar da banda do CaCO_3 ($\nu = 876 \text{ cm}^{-1}$) manter sensivelmente a mesma área, a área relativa ao SiO_2 ($\nu = 799 \text{ cm}^{-1}$), diminui bastante à medida que as dimensões das partículas aumentam, o que fará, inevitavelmente, o quociente área de quartzo/área de carbonato diminuir, fazendo assim baixar os valores dos traços obtidos. Ora, verificando-se precisamente a variação de área para as partículas onde é mais difícil a redução de tamanho (quartzo), poder-se-á admitir que uma forma de se alcançarem resultados mais fiáveis seja conseguir maneira de reduzir as partículas das amostras a dimensões muito pequenas, o que é difícil, especialmente em relação ao do quartzo, dada a sua elevada dureza.

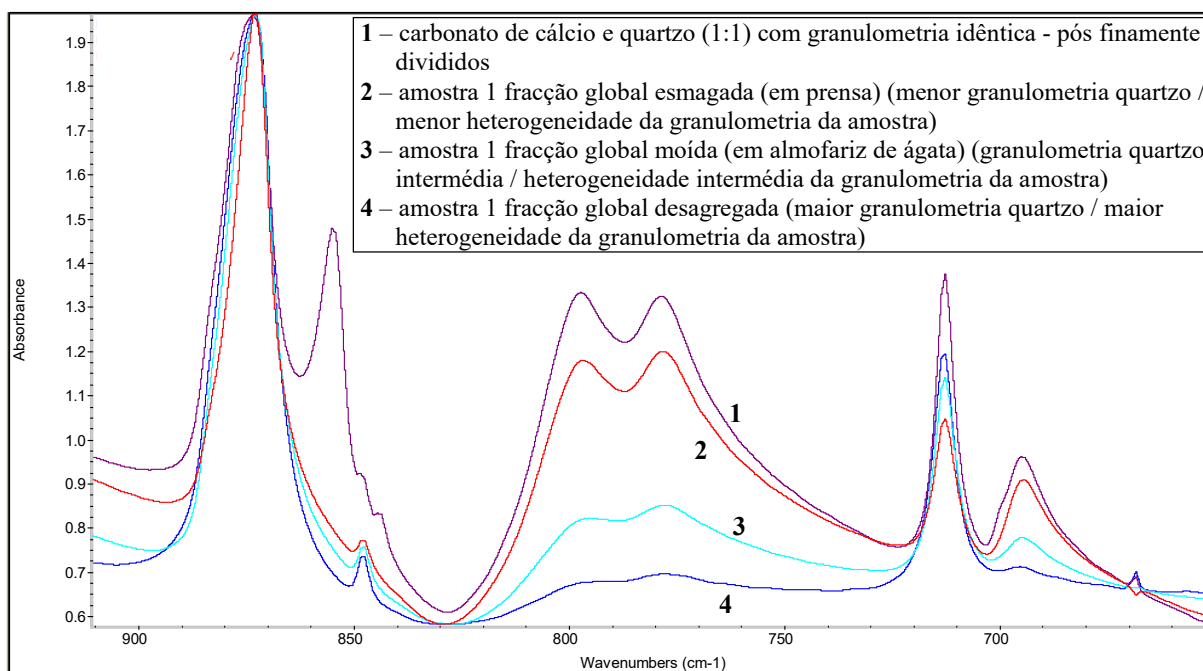


Figura 42 – Espectros FTIR de misturas com diferentes granulometrias

5.8. Resultados globais

De forma a ter-se uma visão geral dos resultados apresenta-se a seguir a comparação de valores de parâmetros obtidos por diferentes técnicas e uma caracterização genérica das argamassas.

5.8.1. Comparação de resultados

Na tabela 19 indicam-se a humidade e os teores em quartzo e calcite obtidos com base nos resultados da análise química por via húmida, da análise térmica e da espectrometria de absorção atómica.

Amostra	Humidade % (m/m)		Quartzo / % (m/m) (base seca)		Calcite / % (m/m) (base seca)	
	AQVH	AT	AQVH	EAA	AQVH	EAA
1	0,74	0,72	67,89	71,86	32,11	25,45
2	4,08	6,79	77,07	78,31	23,54	17,76
3	0,73	0,94	61,47	60,71	38,53	36,59
4	16,89	19,07	72,64	76,46	27,36	17,99
5	0,22	0,27	61,57	63,67	38,43	33,92
6	1,32	1,43	56,19	61,26	43,81	35,64
7	5,74	5,22	78,71	80,62	21,29	15,68
8	3,01	3,72	53,65	55,92	46,62	41,35
9	0,58	0,81	87,59	87,50	12,41	10,46

Tabela 19 – Humidade e composição simplificada das argamassas, obtidas por análise química por via húmida (AQVH), análise térmica (AT) e por espectrometria de absorção atómica (EAA)

Os valores da humidade de uma dada argamassa obtidos por técnicas diferentes são muito similares, estando na mesma ordem de grandeza.

Quanto aos teores de quartzo e de calcite de uma argamassa obtidos por diferentes técnicas, observa-se que, de uma maneira geral, as variações não são muito grandes, especialmente se se tiver em conta que as amostras analisadas apresentam uma heterogeneidade significativa.

Nota-se, no entanto, que os valores obtidos para o teor de calcite por espectrometria de absorção atómica são sempre inferiores aos obtidos por análise química por via húmida. Este

facto pode, eventualmente, atribuir-se a ter-se considerado no ataque ácido toda a fracção solúvel como carbonato de cálcio, não se tendo em conta a “parcela” do magnésio e outros eventuais compostos que possam ter sido dissolvidos. Quando na espectrometria de absorção atómica se contabiliza o magnésio, considerando-o na forma de carbonato, os valores de CaCO_3 irão diminuir.

Contudo, parece poder afirmar-se que, em princípio, as técnicas utilizadas poderão ser utilizadas para determinar os teores em causa, desde que os compostos de magnésio não estejam em concentrações apreciáveis, como é o caso.

A partir dos teores de carbonatos e de agregados determinaram-se os vários traços das argamassas, cujos resultados se apresentam na tabela 20.

Amostra	Traço (ligante:agregados)					
	mássico actual		mássico original		volumétrico original	
	AQVH	EAA	AQVH	EAA	AQVH	EAA
1	1:2,1	1:2,7	1:2,9	1:3,6	1:1,5	1:1,8
2	1:3,2	1:4,0	1:4,4	1:5,5	1:2,2	1:2,7
3	1:1,6	1:1,6	1:2,2	1:2,2	1:1,1	1:1,1
4	1:2,7	1:3,6	1:3,6	1:4,9	1:1,8	1:2,5
5	1:1,6	1:1,8	1:2,2	1:2,4	1:1,1	1:1,2
6	1:1,3	1:1,6	1:1,7	1:2,2	1:0,9	1:1,1
7	1:3,7	1:4,7	1:5,0	1:6,3	1:2,5	1:3,2
8	1:1,1	1:1,3	1:1,6	1:1,8	1:0,8	1:0,9
9	1:7,1	1:7,5	1:9,5	1:10,2	1:4,8	1:5,1

Tabela 20 – Traços das argamassas, obtidas a partir dos resultados da análise química por via húmida (AQVH) e da espectrometria de absorção atómica (EAA)

Constata-se que os traços obtidos com base nos resultados da espectrometria de absorção atómica são sempre ligeiramente superiores (ou iguais, num caso, amostra 3) aos obtidos por análise química por via húmida. Contudo, ambas as técnicas conduzem, para a mesma argamassa, a valores semelhantes.

O facto do cálculo baseado na espectrometria de absorção atómica sobrevalorizar o teor em agregados pode dever-se ao facto de nesta técnica se determinar primeiro o teor em carbonatos e a partir daí, por diferença para o total, estimar-se o teor em agregados, logo

podendo admitir-se, para estes, valores superiores aos reais. Pelo contrário, na análise química por via húmida, segue-se o raciocínio oposto; determina-se inicialmente o teor em agregados, considerando-se o resto como ligante. Assim poder-se-á estar aqui a cometer um erro, por excesso, no teor de carbonatos, o que poderá conduzir a menores traços.

5.8.2. Caracterização global das argamassas

Conjugando todos os resultados obtidos, e de forma a ter-se uma ideia aproximada da constituição das argamassas em estudo, apresenta-se na tabela 21 a sua composição global aproximada. Para parâmetros que foram determinados por mais de uma técnica, os valores indicados correspondem à média aritmética. Dado que o ferro não se encontra nas argamassas necessariamente na forma de óxido, optou-se por indicar apenas o teor do elemento.

Amostra	Quartzo % (m/m) (base seca)	Calcite % (m/m) (base seca)	Magnesite % (m/m) (base seca)	HM % (m/m) (base seca)	Dolomite % (m/m) (base seca)	Ferro % (m/m) (base seca)	alumino silicatos
1	69,9	28,8	-----	2,0	-----	0,6	vest
2	77,7	20,7	-----	4,8	-----	1,3	vest
3	61,1	37,6	-----	2,4	-----	0,6	vest
4	74,6	22,7	1,9	-----	-----	1,3	vest
5	62,6	36,2	1,4	-----	-----	0,3	vest
6	58,7	39,7	-----	1,8	3,2	0,6	vest
7	79,7	18,5	-----	3,6	-----	1,2	vest
8	54,8	44,0	0,9	2,3	3,4	0,7	vest
9	87,5	11,4	0,8	1,0	-----	0,5	vest

HM – hidromagnesite

vest - vestígios

Tabela 21 – Composição global aproximada das argamassas analisadas (valores médios)

Na amostra 4, indica-se apenas a existência de $MgCO_3$ nos compostos de magnésio porque, como na análise térmica não se identificou qualquer constituinte deste tipo, não foi possível fazer a distinção. Assim, o valor indicado (1,9 %) não corresponde necessariamente ao teor de magnesite, é antes uma forma de contabilizar o magnésio que possa estar presente na amostra.

A determinação dos teores dos compostos de magnésio feita para a composição simplificada apresenta algumas deficiências, visto na espectrometria de absorção atómica ter-se determinado apenas o teor em magnésio, não sendo possível saber em que tipo de composto ele se encontra. O facto de nessa técnica se ter contabilizado o seu teor expresso na forma de MgCO_3 foi apenas uma maneira de contornar o problema e possibilitar estimar o traço mássico actual, estando-se, contudo ciente de que o magnésio poderia encontrar-se sob outras formas, nomeadamente, hidromagnesite e/ou dolomite, além da magnesite, como foi sugerido pela análise dos termogramas. Quando na análise térmica se identificou numa argamassa mais do que um composto de magnésio, estabeleceram-se relações estequiométricas entre o teor de MgCO_3 obtido na espectrometria de absorção atómica e a magnesite, a hidromagnesite e/ou a dolomite (identificadas nos termogramas), de forma a poder ter-se uma noção do teor aproximado de cada uma delas, mantendo a proporção encontrada na análise térmica.

Assim, os valores indicados poderão estar algo desfasados da realidade (tendo-se, muito provavelmente, cometido erro por excesso), pelo que devem ser vistos com alguma parcimónia e apenas como uma indicação da existência desses compostos, de acordo com os resultados provenientes da análise térmica.

Em relação à composição das argamassas, verifica-se que, de um modo geral, a sua constituição apresenta-se semelhante, sendo, como foi já visto várias vezes para todas as amostras, o quartzo o constituinte com maior teor, seguido pela calcite, estando os restantes em percentagens muito reduzidas, pelo que se pode considerar que, em todas as argamassas analisadas, o ligante é essencialmente calcítico (mesmo na amostra 8, onde se tem a maior percentagem em compostos de magnésio, o seu teor, no conjunto, não ultrapassa os 7 %, sendo o de calcite mais de 40 %).

Quanto à época de construção também não se vislumbram diferenças de maior, à excepção da amostra 9, a mais recente (século XIX), onde o teor de agregados é substancialmente superior ao das restantes (um pouco abaixo de 90 %), pelo que o teor de calcite será forçosamente o menor de todos. Nas restantes, as mais antigas (século XII, amostras 1, 2, 3 e 4) têm, de um modo geral, um pouco mais de areias (excepto a amostra 3, com apenas cerca de 60 %) do que as amostras do século XVI (amostras 5, 6, 7 e 8), onde a excepção é a amostra 7, com quase 80 %.

A composição de uma argamassa é fundamental para o conhecimento dos seus traços, parâmetro indispensável para a preparação de argamassas compatíveis adequadas. Na tabela 22, apresentam-se os traços médios das argamassas analisadas, bem como o tipo de argamassa de cada uma.

Amostra	Traço (ligante:agregados)			Tipo de argamassa
	mássico actual	mássico original	volumétrico original	
1	1:2	1:3	1:2	de cal aérea essencialmente calcítica
2	1:4	1:5	1:3	de cal aérea essencialmente calcítica
3	1:2	1:2	1:1	de cal aérea essencialmente calcítica
4	1:3	1:4	1:2	de cal aérea essencialmente calcítica
5	1:2	1:2	1:1	de cal aérea essencialmente calcítica
6	1:2	1:2	1:1	de cal aérea essencialmente calcítica
7	1:4	1:6	1:3	de cal aérea essencialmente calcítica
8	1:1	1:2	1:1	de cal aérea essencialmente calcítica
9	1:7	1:10	1:5	de cal aérea essencialmente calcítica

Tabela 22 – Traços (valores médios) e tipos das argamassas analisadas

Verifica-se que o traço mássico actual das amostras varia entre 1:1 (amostra 8) e 1:7 (amostra 9), estando a grande maioria em 1:1, 1:2 ou 1:3 (apenas as amostras 2 e 7 apresentam traço 1:4).

Em relação ao (presumível) traço volumétrico das argamassas quando foram preparadas, estes situam-se entre 1:1 (amostras 3 e 8) e 1:5 (amostra 9). Nas restantes argamassas o traço volumétrico original é de 1:1, 1:2 ou 1:3.

Nas argamassas do século XII (amostras 1, 2, 3 e 4), o traço volumétrico é maioritariamente 1:2 (embora haja 1:1 e 1:3), enquanto para as argamassas do século XVI (amostras 5, 6, 7 e 8) esse traço se situa preferencialmente no 1:1 (apenas a amostra 7 tem traço 1:3). A argamassa do século XIX (amostra 9) apresenta o maior traço de todas as amostras, sendo 1:5 o seu traço volumétrico original, que é bastante diferente das restantes e corresponde manifestamente a uma misturam mais pobre em ligante.

Atendendo ao facto de anteriormente, na análise térmica, se ter estimado a hidraulicidade das amostras e se ter verificado, para todas, que não têm essa característica (valores de hidraulicidade abaixo de 3 %) podemos concluir que é aérea. Simultaneamente, e dado que a calcite foi identificada em todas as amostras como o principal constituinte do ligante (com valores muito acima de qualquer outro constituinte), considerou-se que a cal utilizada era essencialmente calcítica, razão pela qual se classificaram todas as argamassas como sendo de cal aérea essencialmente calcítica.

6. Conclusões

No presente trabalho analisaram-se nove amostras de argamassas de assentamento de alvenaria provenientes do complexo monumental do Convento de Cristo, em Tomar, relativas a vários espaços físicos e períodos temporais, nomeadamente quatro do século XII (amostras 1, 2, 3 e 4, originárias do castelo inicial dos Templários), quatro do século XVI (amostras 5, 6, 7 e 8, com origem no convento propriamente dito) e uma do século XIX (amostra 9, pátio dos carrascos). A sua caracterização foi feita através de um conjunto de técnicas diversas e complementar, nomeadamente análise química por via húmida, difractometria de raios X, análise termogravimétrica, espectrometria de absorção atómica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

Os resultados obtidos permitiram tirar algumas conclusões sobre a constituição das argamassas, nomeadamente acerca do tipo e natureza dos seus constituintes (agregados, ligante e outros eventuais componentes) e ainda estimar os traços, incluindo o traço volumétrico presumivelmente utilizado na sua formulação.

Em relação aos agregados, a observação visual das amostras e depois ao microscópio óptico mostrou que estes apresentam, de um modo geral, dimensões compatíveis com areia, embora em alguns casos se tenham detectado materiais com dimensões superiores a 2 mm. A cor esbranquiçada (variando do transparente ao leitoso), levou a pensar que seriam constituídos por quartzo, o que foi confirmado posteriormente pela análise por difracção de raios X, pois não só na fracção global se identificou SiO_2 , mas especialmente no resíduo sólido proveniente da análise química por via húmida onde, no caso dos grossos, este mineral correspondia quase sempre à totalidade dessa fracção, o mesmo se verificando para os finos (embora aqui se identificassem vestígios de outros compostos). Reforçando esta ideia, temos ainda os resultados da análise térmica onde em todas as amostras se identificou quartzo. Podemos, pois, admitir que os agregados das argamassas analisadas correspondem a areias quartzíticas.

A forma dos grãos de agregados (com arestas polidas e alguma esfericidade) permite crer que terão uma proveniência fluvial. Além disso, a existência de feldspatos e micas em concentrações reduzidas é também compatível com a hipótese da areia usada ser de rio. Atendendo à proximidade do rio Nabão, e por questões logísticas, não será descabido pensar que, provavelmente, as areias utilizadas tenham tido origem no leito deste rio.

Em termos de constituição mineralógica todas as argamassas apresentam uma composição qualitativa muito semelhante, independentemente da época de construção, sendo o quartzo e a calcite praticamente os únicos minerais detectados quando se analisa a fracção

global, pelo que se pode concluir que em todas as argamassas estudadas o ligante é uma cal aérea calcítica. A não hidraulicidade das argamassas é reforçada pela quantidade vestigial de aluminossilicatos detectados na difracção de raios X e pelo baixo grau de hidraulicidade calculado na análise térmica, além da não visualização de materiais cerâmicos durante a observação visual e ao microscópio óptico. Apesar de na análise térmica se terem detectado alguns compostos de magnésio nas argamassas os seus teores são baixos, pelo que se considerou que a calcite é o constituinte dominante no ligante.

A existência de compostos de magnésio pode ser confirmada pelos resultados da espectrometria de absorção atómica onde, efectivamente, se quantificou magnésio, sempre em baixas concentrações (embora não seja possível identificar o composto onde estão). O tipo de compostos de magnésio presentes nas amostras resulta da análise térmica, que aponta, provavelmente, para hidromagnesite e/ou magnesite e/ou dolomite nas argamassas, mais uma vez em baixos teores. Portanto, embora pareça evidente a existência nas argamassas de constituintes contendo magnésio, não é completamente seguro quais serão e o teor de cada um.

Os aluminossilicatos detectados na análise por difracção de raios X foram feldspatos (albite e/ou anortite e/ou ortóclase) e micas (moscovite e ilite). Contudo a sua identificação pode ser questionável, pois os seus picos de difracção característicos são poucos e pouco intensos, podendo estar camuflados por outros minerais, como o quartzo que, como já se referiu, é, a par da calcite, um dos componentes largamente maioritários, sendo quase exclusivo nas fracções de grossos e finos (agregados). Também não é de excluir que possam existir outros constituintes deste tipo nas argamassas, mas sempre em concentrações tão baixas que não sejam detectáveis ou sejam “mascarados” por outros em maior quantidade. Assim sendo, talvez seja mais adequado falar-se genericamente em aluminossilicatos quando nos referimos a este tipo de constituintes.

Os teores em ferro (encontrados por espectrometria de absorção atómica) são, para todas as amostras, também bastante baixos e sempre inferiores aos do magnésio. A sua presença pode dever-se a eventuais materiais argilosos que possam existir nas argamassas. Esta possibilidade não é totalmente descabida, pois a existência de alumino, silício e magnésio nas amostras é compatível com a possível presença de materiais argilosos, uma vez que estes elementos são comuns nestes minerais. É pois provável que nas argamassas analisadas existiam quantidades muito pequenas de argilas, podendo estas ser vistas como impurezas.

A ausência de portlandite (Ca(OH)_2) nas argamassas em estudo (como se pode inferir da análise dos difractogramas de raios X) não é inesperada, pois dada a sua antiguidade (mais de

500 anos, excepto a amostra 9, que é do século XIX, mas tem, ainda assim, mais de 250 anos) o mais provável era precisamente que tivessem sofrido carbonatação total.

Também não foi detectado gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) em qualquer das amostras, como se pode depreender dos resultados da difracção de raios X e da análise térmica. A não existência de gesso é compreensível e pode justificar-se pelo facto de as argamassas serem de assentamento e não de revestimento, onde é possível encontrar este material, habitualmente no reboco/estruque.

Em relação aos principais constituintes (quartzo e calcite), apenas a amostra 9 (século XIX) apresenta um teor de agregados substancialmente superior ao das restantes (um pouco abaixo de 90 %), pelo que o seu teor de calcite será forçosamente o menor de todos. Nas restantes, o teor de areias oscila entre 55 e 80 %, verificando-se que as argamassas do século XII (amostras 1, 2, 3 e 4) têm, de um modo geral, um pouco mais de agregados (excepto a amostra 3, com apenas cerca de 60 %) do que as do século XVI (amostras 5, 6, 7 e 8), onde a excepção é a amostra 7, com quase 80 %.

Os traços obtidos para cada argamassa reflectem a sua composição, estabelecendo uma proporção entre ligante e agregados, que ajuda na sua caracterização. Comparando os valores obtidos pela análise química por via húmida e por espectrometria de absorção atómica, constata-se que, de uma maneira geral e atendendo às características das amostras, nomeadamente a sua heterogeneidade, que as variações existentes não são muito significativas, podendo, em princípio, recorrer-se a estas técnicas para estimar o traço deste tipo de argamassas.

Os resultados obtidos correspondem a valores dentro do expectável (traços volumétricos 1:1, 1:2 ou 1:3), sendo a amostra 9 a única fora deste intervalo, apresentando os traços mais elevados (traço mássico actual de 1:7 e traço volumétrico original de 1:5).

Em termos de época de construção, as informações recolhidas e o conjunto de resultados obtidos permitem tecer algumas considerações sobre as respectivas argamassas.

As argamassas do século XII (amostras 1, 2, 3 e 4) têm uma composição semelhante e o seu traço volumétrico é maioritariamente 1:2 (embora haja 1:1 e 1:3).

Dado que nas amostras 1, 2 e 3 se identificou hidromagnesite e na amostra 4 magnesite poder-se-á aventar a possibilidade de as cais utilizadas neste período terem a mesma origem, especialmente as três primeiras (verificando-se ainda, no caso das amostras 1 e 3 que apresentam o mesmo teor em ferro). Embora não se possa estabelecer uma relação evidente quanto à origem dos ligantes, a sua composição e o facto de corresponderem à construção da fortaleza templária inicial, que foi feita com alguma urgência e por isso rapidamente para os

padrões da época, podem justificar o provável uso de cais cuja origem fosse perto do local de construção e, consequentemente, de composição similar.

Os traços encontrados para as argamassas deste período apresentam formulações ricas em ligante, o que associado às características das areias, parece indicar que houve algum cuidado na sua preparação, tendo-se seguido as recomendações de Vitruvius, que preconizava o uso de 1 volume de cal para 2 volumes de areia de rio ou 3 volumes de areia de jazida.

As argamassas 1 e 4 que provêm da mesma estrutura (escada de acesso ao piso superior da charola) mas de zonas diferentes (amostra 1, topo; amostra 4, meio) apresentam o mesmo traço volumétrico (1:2), embora os ligantes tenham algumas pequenas diferenças na composição. Esta situação parece indicar que a técnica utilizada foi a mesma, mas a aplicação poderá ter ocorrido em alturas diferentes (decorrente, talvez, de alguma possível reparação/remodelação).

A argamassa 3 é, das amostras do século XII, a que apresenta o traço volumétrico mais rico em ligante (1:1), o que poderá estar relacionado com o seu uso numa estrutura externa defensiva de extrema importância, como era o alambor.

O traço volumétrico da amostra 2 (1:3) é concordante com as técnicas da altura e parece adequado à sua função (assentamento de alvenaria para a construção de uma parede – torreão).

Quanto às argamassas do século XVI (amostras 5, 6, 7 e 8), a sua composição é mais diversificada entre si (e também em relação às amostras do século XII), embora o seu traço volumétrico seja quase sempre 1:1 (apenas a amostra 7 apresenta traço 1:3).

Esta situação poderá indiciar proveniências distintas das cais e também diferente das do século XII. Embora, mais uma vez não se possa estabelecer uma relação efectiva sobre a composição e as origens, por não se dispor de dados mais concretos, não parece totalmente ilógico que assim seja, pois as edificações deste período cujas argamassas foram analisadas correspondem ao Convento propriamente dito, estando associadas a um período temporal mais alargado e alturas distintas, que se estendem do período manuelino (amostra 5, exterior da nave Manuelina) até ao joanino e, eventualmente, ao filipino (como poderá ser o caso da amostra 6, proveniente do piso superior do claustro principal).

Em relação ao traço, apenas a amostra 7 (parede da cloaca – claustro das Necessárias) não apresenta traço volumétrico 1:1, mas sim 1:3. O facto de se ter um traço 1:1, muito rico em ligante, parece indicar que houve, também nesta época, cuidado na formulação das argamassas, procurando-se que o edificado fosse feito com qualidade. Tal suposição parece plausível se se tiver em conta a importância que estas obras tiveram para os monarcas que as ordenaram.

Em aparente contraste aparece a amostra 7 que, apesar de não se afastar das indicações de Vitrúvio é nitidamente menos rica em cal. No entanto tal pode ser devido à sua localização numa estrutura cuja função de fossa conventual não merecesse da parte dos construtores a mesma atenção que parece ter sido dada aos restantes edifícios. Há ainda a ter em atenção que esta argamassa não apresenta hidraulicidade significativa (como aliás todas as estudadas), pelo que é muito provável que não fizesse parte dos “esgotos”, mas sim de alguma parede adjacente, o que poderá explicar o eventual menor cuidado posto na sua formulação.

A argamassa do século XIX (amostra 9) é, de entre todas as estudadas, a que apresenta maior traço volumétrico (1:5), sendo este bastante superior ao das restantes, correspondendo manifestamente a uma mistura mais pobre em cal. Este fraco teor em ligante parece denotar uma deficiente formulação e/ou técnica, que poderá estar relacionado com a função da edificação e/ou a época de construção. De facto poderá não ser alheio a este traço o edifício em causa ser uma dependência agrícola para uso, muito provavelmente, dos trabalhadores da então propriedade privada. Neste contexto não é todo impensável que possa ter havido um menor cuidado na sua construção por se considerar que teria uma função de menor importância.

De referir ainda que o facto de qualquer das argamassas estudadas não apresentar elevada hidraulicidade poderá justificar-se por nenhuma delas fazer parte de estruturas onde fosse previsível um contacto permanente com água, já que os edifícios onde se inserem não tinham essa característica.

O conjunto de resultados obtidos permitiram uma caracterização geral das amostras, conduzindo a algumas informações que poderão, quiçá, contribuir para ajudar a melhor conhecer o conjunto monumental do Convento de Criso, em Tomar, nomeadamente no que concerne a alguns materiais e técnicas de construção empregues. No entanto, e de modo a possibilitar mais informação que possa complementar a que já foi recolhida, poderia ter interesse estudar as características geológicas da região envolvente, de forma a poder conhecer-se a natureza das areias fluviais e de eventuais jazidas de calcário de onde pudessem ter vindo as cais das argamassas estudadas.

Um outro ponto de interesse para futuros desenvolvimentos seria o estudo da análise quantitativa das argamassas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para determinação do seu traço. Os dados obtidos apontam para a necessidade de um refinamento da técnica, muito em especial na preparação das amostras, onde se verificou a necessidade de uma eficaz redução de tamanho das partículas, devido especialmente à dureza do quartzo. Assim, a conseguir triturar-se as amostras até ficarem na forma de pós finamente divididos e com uma granulometria homogénea, poder-se-ia ter ao dispor uma técnica rápida e

relativamente acessível que permitisse um estudo qualitativo e quantitativo de argamassas históricas de uma forma expedita e simples.

7. Referências bibliográficas

- [1] *Carta de Atenas*, disponível em: <http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/CartadeAtenas.pdf>, acesso em: 2016/04/03.
- [2] Silva, A. S., "A Química e a caracterização de argamassas antigas", *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, vol. 137, pp. 37-41, 2015.
- [3] Coelho, A. Z. G.; Torgal, F. P. e Jalali, S., "*A Cal na Construção*", 1ª ed., Universidade do Minho, Guimarães, 2009.
- [4] *Carta de Veneza*, disponível em: <http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/CartadeVeneza.pdf>, acesso em: 2016/04/03.
- [5] *Carta de Cracóvia*, disponível em: <http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/cartadecracovia2000.pdf>, acesso em: 2016/04/03.
- [6] *Carta de Bruxelas*, disponível em: <http://www.patrimoniocultural.pt/media/uploads/cc/CartadeBruxelas.pdf>, acesso em: 2016/04/03.
- [7] Veiga, M. R.; Aguiar, J.; Silva, A. S. e Carvalho, F., "Methodologies for characterisation and repair of mortars of ancient buildings", in *Historical Constructions*, Guimarães, pp. 353-362, 2001.
- [8] Miranda, J.; Carvalho, A. P. e Pires, J., "Assessment of the binder in historical mortars by various techniques", *Archaeometry*, vol. 54, pp. 267-277, 2012.
- [9] *Monumentos: Convento de Cristo / Mosteiro de Cristo*, disponível em: http://www.monumentos.pt/Site/APP_PagesUser/SIPA.aspx?id=4718, acesso em: 2015/01/06.
- [10] *Monumentos: Castelo de Tomar*, disponível em: http://www.monumentos.pt/Site/APP_PagesUser/SIPA.aspx?id=3390, acesso em: 2015/01/06.

- [11] *Convento de Cristo*, disponível em: <http://www.conventocristo.pt>, acesso em: 2015/01/06.
- [12] *Convent of Christ in Tomar - UNESCO World Heritage Centre*, disponível em: <http://whc.unesco.org/en/list/265>, acesso em: 2015/01/07.
- [13] Pereira, P., "*Convento de Cristo, Tomar*", 1ª ed., Instituto de Gestão do Património Arquitectónico e Arqueológico (IGESPAR, I. P.) e Scala Publishers, Londres, 2009.
- [14] *Google Maps - Convento de Cristo*, disponível em: <https://www.google.com/maps/d/viewer?mid=z71Bw5N05ARA.kcERpkSmnYkc&msa=0>, acesso em: 2015/01/12.
- [15] Barroca, M. J., "A ordem do Templo e a arquitectura militar portuguesa do século XII", *Revista Nova Série*, vol. XVII-XVIII, 1996/1997.
- [16] Cardoso, J. A. V., "*Templários em Tomar: A Iniciação dos Templários e dos Cavaleiros da Ordem Militar e Religiosa de Cristo em Portugal*", 1ª ed., Heart Books, Tomar, 2012.
- [17] Barbosa, Á. J., "Habitar o Património: o Caso do Convento de Cristo", *Máthesis*, vol. 18, pp. 177-193, 2009.
- [18] Barroca, M. J., "Os Castelos dos Templários em Portugal e a Organização da Defesa do Reino no séc. XII", apresentado em: International Archaeological Symposium - Defense Systems Through History, Croácia, 1999.
- [19] Dias, S. J. G., "Castelo Templário de Tomar e o arranjo urbanístico da envolvente ao Convento da Ordem de Cristo: escavação arqueológica do alambor medieval", *Revista Universitaria de Historia Militar*, vol. 3, pp. 123-139, 2014.
- [20] Santos, C. E., "A Charola Templária de Tomar – Uma Construção Românica entre o Oriente e o Ocidente", *Revista Medievalista online*, vol. 4, 2008.
- [21] *Direção Geral do Património - Castelo de Tomar*, disponível em: <http://www.patrimoniocultural.pt/pt/patrimonio/patrimonio-imovel/pesquisa-do-patrimonio/classificado-ou-em-vias-de-classificacao/geral/view/70473/>, acesso em: 2015/03/26.

- [22] *Tomar Terra Templária*, disponível em: <http://www.ttt.ipt.pt>, acesso em: 2015/03/03.
- [23] *Portal da Ordem Militar de Cristo*, disponível em: <http://ordochristi.org/>, acesso em: 2015/01/30.
- [24] *Convento de Cristo*, disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Convento_de_Cristo, acesso em: 2015/02/05.
- [25] *Património Mundial Português - Convento de Cristo, uma janela para o mundo* [Documentário], Filma e Vê e RTP2, disponível em: <http://ensina.rtp.pt/artigo/convento-de-cristo-uma-janela-para-o-mundo/>, 2009.
- [26] Dias, A. C.; Vieira, A. e Canas, J. F., "O caso de estudo do Pátio dos Carrascos no Convento de Cristo. Do registo arqueológico ao projeto de recuperação", *Disegnarecon - Conservazione del Patrimonio Architetonico e Urbano*, vol. Numero Speciale, pp. 65-72, 2012.
- [27] *Direção Geral do Património - Convento de Cristo*, disponível em: <http://www.patrimoniocultural.pt/pt/patrimonio/patrimonio-imovel/pesquisa-do-patrimonio/classificado-ou-em-vias-de-classificacao/geral/view/70237>, acesso em: 2015/04/08.
- [28] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. XII, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [29] Antunes, T. M., "O aqueduto do Convento de Cristo em Tomar - Análise preliminar da estrutura hidráulica", *Revista Portuguesa de História* vol. XLIII, pp. 265-289, 2012.
- [30] Barbosa, Á., "Il Castello di Tomar e il convento di Cristo. La storia ed il tempo presente", *Disegnarecon - Conservazione del Patrimonio Architetonico e Urbano a cura di Roberto Mingucci e Mario Centofanti*, vol. 1, n.º 2, 2008.
- [31] Jana, E. A., "As alterações ao edificado na sede da Ordem de Cristo (sécs. XVI – XVII) decorrentes das diferentes concepções de poder e de visão política", apresentado em: Congresso Internacional A Ordem de Cristo e a expansão, Lisboa, 2013.

- [32] Rebelo, A., *Uma visita guiada ao Castelo dos Templários*, disponível em: <http://tomaradianteira.blogspot.pt/2011/10/uma-visita-guiada-ao-castelo-dos.html>, acesso em: 2014/03/25.
- [33] Margalha, M. G., "Argamassas - Documento de Apoio às aulas de Conservação e Restauro (Curso de Engenharia Civil)", s/ ed, Universidade de Évora, 2011.
- [34] Rodríguez-Navarro, C., "Binders in historical buildings: traditional lime in conservation", apresentado em: Seminarios SEM Volumen 09: "Archaeometry and Cultural Heritage: the Contribution of Mineralogy", Bilbao, 2012.
- [35] Palomo, A.; Blanco-Varela, M. T.; Martinez-Ramirez, S.; Puertas, F. e Fortes, C., "Historic Mortars: Characterization and Durability. New Tendencies for Research", apresentado em: Workshop on Historic materials and their diagnostics, 2002.
- [36] Silva, A. S., "Importância da caracterização de argamassas antigas para decisões de conservação e reabilitação de edifícios", apresentado em: Seminário "Reboco de Edifícios Antigos", Ponta Delgada, 2013.
- [37] Ngoma, A. M. K., "Characterisation and Consolidation of Historical Lime Mortars in Cultural Heritage Buildings and Associated Structures in East Africa", Dissertação para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil, Royal Institute of Technology of Sweden, Estocolmo, 2009.
- [38] Santiago, C. C., *"Argamassas tradicionais de cal"*, 1ª ed., Editora da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.
- [39] Alvarez, J.; Sequeira, C. e Costa, M., "Ensinaamentos a retirar do Passado Histórico das Argamassas", apresentado em: 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, Lisboa, 2005.
- [40] Lipps, T., "The mortar story", *Stonex Magazine*, vol. VIII, pp. 26-28, 2008.
- [41] Moropoulou, A.; Bakolas, A. e Anagnostopoulou, S., "Composite materials in ancient structures", *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, pp. 295-300, 2005.
- [42] Martins, J. G. e Paiva, P. A., "Materiais de Construção I - Ligantes", 3ª ed, Universidade Fernando Pessoa, 2010.

- [43] Silva, D. A.; Wenk, H. R. e Monteiro, P. J. M., "Comparative investigation of mortars from Roman Colosseum and cistern", *Thermochimica Acta*, vol. 438, pp. 35-40, 2005.
- [44] Conti, C.; Martines, G. e Sinopoli, A., "Constructions Techniques of Roman Vaults: Opus Caementicium and the Octagonal Dome of the Domus Aurea", in *Proceedings of the Third International Congress on Construction History*, Cottbus, 2009.
- [45] Pinheiro, P. M., *Convento de Cristo, Tomar* [Magazine], RTP, disponível em: <http://www.rtp.pt/play/p1483/e150768/visita-guiada-I>, 2014.
- [46] Bates, B., "News vs historic mortars", *Stonex Magazine*, vol. VIII, p. 29, 2008.
- [47] Margalha, M. G.; Veiga, M. R. e Brito, J., Influência das areias na qualidade de argamassas de cal aérea, 2007, disponível em: http://conservarcal.lnec.pt/pdfs/GORETI_Areia_APFAC.pdf, acesso em: 2015/05/20.
- [48] Kanan, M. I., "*Manual de Conservação e Intervenção em Argamassas e Revestimentos à Base de Cal*", 1ª ed., Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional, Brasília, 2008.
- [49] Areias e Ambientes Sedimentares, *Agência Nacional para a Cultura Científica e Tecnológica (Ciência Viva) - The Fibonacci Project*, disponível em: <http://www.cienciaviva.pt/img/upload/areiasfinal23jan.pdf>, acesso em: 2015/02/15.
- [50] Bueno, C. F. H., "Tecnologia de Materiais de Construções", s/ ed, Universidade Federal de Viçosa - Departamento de Engenharia Agrícola, 2000.
- [51] Fernandes, S., O Misterioso Mundo das Areias, 2014, disponível em: http://imagem.casadasciencias.org/online/39115986/documents/T1_Guia_do_Professor_Teoria.pdf, acesso em: 2015/05/30.
- [52] Dias, J. A., "*A Análise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas Marinhos*", 1ª ed., Universidade do Algarve, Faro, 2004.
- [53] *NP EN 12620: Agregados para betão*, Instituto Português de Qualidade, 2002.
- [54] Coutinho, J. S., "Ciência de Materiais - Ligantes e Agregados", s/ ed, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2002.

- [55] Veiga, M. R., "As argamassas na conservação", apresentado em: Actas das 1^{as} Jornadas de Engenharia Civil da Universidade de Aveiro. Avaliação e Reabilitação das Construções existentes, Aveiro, 2003.
- [56] Casadio, F.; Chiari, G. e Simon, S., "Evaluation of binder/aggregate ratios in archaeological lime mortars with carbonate aggregate: a comparative assessment of chemical, mechanical and microscopic approaches", *Archaeometry*, vol. 47, pp. 671-689, 2005.
- [57] Paiva, S. C.; Gomes, E. A. O. e Oliveira, R. A., "Controle de qualidade da cal para argamassas - metodologias alternativas", *Revista Ciências & Tecnologia*, vol. 1, pp. 1-11, julho-dezembro 2007.
- [58] *NP EN 459-1: Cal de construção. Parte 1 - Definições, especificações e critérios de conformidade*, Instituto Português da Qualidade, 2011.
- [59] Sequeira, A. C.; Frade, D. e Gonçalves, P., "Cal Hidráulica – Um ligante para a reabilitação", apresentado em: 2.º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, Lisboa, 2007.
- [60] Anastasiou, M.; Hasapis, T.; Zorba, T.; Pavlidou, E.; Chrissafis, K. e Paraskevopoulos, K. M., "TG-DTA and FTIR analyses of plasters from byzantine monuments in balkan region - comparative study", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 84, pp. 27-32, 2006.
- [61] Balen, K. v. e Gemert, D. v., "Modelling lime mortar carbonation", *Materials and Structures*, vol. 27, pp. 393-398, 1994.
- [62] *Lhoist - Quer saber mais sobre*, disponível em: http://www.lhoist.com/pt_pt/quer-saber-mais-sobre, acesso em: 2015/11/29.
- [63] "A Cal Hidráulica Natural, o ligante de eleição na Reabilitação", Secil Argamassas, s/ ed., Porto, 2013.
- [64] *Cal Aérea, do Passado ao Futuro*, disponível em: <http://www.fradical.pt/portfolio-fradical.pdf>, acesso em: 2015/11/29.
- [65] Velde, B., "*Introduction to clay minerals*", 1^a ed., Chapman & Hall, Cambridge, 1992.

- [66] Genestar, C.; Pons, C. e Más, A., "Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain)", *Analytica Chimica Acta*, vol. 557, pp. 373-379, 2006.
- [67] Resende, A., "Cal e Gesso - Apostila da disciplina de Material de Construção", s/ ed, Colégio Metrópole, 2009.
- [68] Carvalho, E. F. T., "Materiais de Construção I", s/ ed, Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.
- [69] Silva, A. S.; Candeias, A. E.; Pais, A. C. e Nogueira, P. M., "Caracterização de argamassas do conjunto monumental do castelo de Viana do Alentejo", *Conservar Património*, vol. 1, pp. 21-32, 2005.
- [70] Gibbons, P., Pozolanas para Argamassas de Cal, 2003, disponível em: <http://www.buildingconservation.com/articles/pozzo/lime-pozzolans.htm>, acesso em: 2013/11/21.
- [71] Veiga, M. R., "Argamassas compatíveis para intervenção em edifícios antigos", apresentado em: Oficina Técnicas Tradicionais de Revestimento, Beja, 2007.
- [72] Veiga, M. R.; Velosa, A. L. e Tavares, M., "A cor das argamassas", *Revista Construção Magazine*, vol. 25, 2008.
- [73] Veiga, M. R., "Os revestimentos antigos e a identidade dos edifícios", *Arquitectura Ibérica*, vol. 12 - Reabilitação, 2006.
- [74] Veiga, M. R., "Alvenarias de edifícios históricos: intervenções sustentáveis com materiais compatíveis", apresentado em: VI Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Civil, Évora, 2010.
- [75] Carasek, H., "cap. 26 - Argamassas", in *Materiais de Construção Civil*, vol. 2, 1ª ed., Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, 2007.
- [76] Veiga, M. R., "Argamassas de alvenarias históricas. Funções e características ", apresentado em: Conferência Internacional sobre Reabilitação de Estruturas Antigas de Alvenaria, Lisboa, 2012.

- [77] Couto, A. B. e Couto, J. P., "Especificidades e Exigências das Argamassas na Reabilitação de Edifícios Antigos", apresentado em: 2^o Congresso Nacional de Argamassas de Construção, Lisboa, 2007.
- [78] Torgal, F. P. e Jalali, S., "Algumas considerações sobre as argamassas de reabilitação", *Construção Magazine*, pp. 35-39, Julho 2009.
- [79] Candeias, A. E.; Nogueira, P.; Mirão, J.; Silva, A. S.; Veiga, R.; Casal, M. G.; Ribeiro, I. e Seruya, A. I., "Characterization of ancient mortars: present methodology and future perspectives", apresentado em: Workshop on Chemistry in the Conservation of Cultural Heritage: present and future perspectives, Perugia, 2006.
- [80] Middendorf, B.; Hughes, J. J.; Callebaut, K.; Baronio, G. e Papayianni, I., "Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 1: Mineralogical characterisation", *Materials and Structures*, vol. 38, pp. 761-769, 2005.
- [81] Bertolini, L.; Carsana, M.; Gastaldi, M.; Lollini, F. e Redaelli, E., "Binder characterisation of mortars used at different ages in the San Lorenzo church in Milan", *Materials Characterization*, vol. 80, pp. 9-20, 2013.
- [82] Nascimento, C. B.; Oliveira, M. C. B.; Quarcioni, V. A.; J. R, K. e Silva, H. A. A., "Método de caracterização de argamassas históricas: proposição e estudos de caso", apresentado em: 1er. Congreso Iberoamericano y VIII Jornada "Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio", 2009.
- [83] Silva, A. S.; Ricardo, J. M.; Salta, M.; Adriano, P.; Mirão, J.; Candeias, A. E. e Macias, S., "Characterization of Roman mortars from the historical town of Mertola", in *Heritage Weathering and Conservation*, vol. I, Madrid, pp. 85-90, 2006.
- [84] Schnabel, L., "Mortar Analysis Part 2: Analytical Methods", *APT Bulletin, The Journal of Preservation Technology*, vol. XL, pp. 12-18, 2009.
- [85] Alvarez, J. I.; Martín, A.; Casado, P. J. G.; Navarro, I. e Zornoza, A., "Methodology and validation of a hot hydrochloric acid attack for the characterization of ancient mortars", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1061-1065, 1999.

- [86] Middendorf, B.; Hughes, J. J.; Callebaut, K.; Baronio, G. e Papayianni, I., "Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 2: Chemical characterisation", *Materials and Structures*, vol. 38, pp. 771-780, 2005.
- [87] Pires, J., "Análise simplificada de uma argamassa de cal", *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, vol. 137, pp. 69-71, 2015.
- [88] Carvalho, A. P.; Pires, J.; Cruz, A. J. e Matias, L., "Estudo e caracterização de cerâmicas arquitectónicas, argamassas e materiais pétreos. O contributo da Química", *Património estudos*, vol. 10, pp. 81-87, 2007.
- [89] Henry, D.; Eby, N.; Goodge, J. e Mogk, D., *X-ray reflection in accordance with Bragg's Law*, disponível em: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/BraggsLaw.html, acesso em: 2016/06/09.
- [90] Tavares, C. J., "Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD", s/ ed., Universidade do Minho, 1997.
- [91] Kahn, H., "Apostila Técnica de Métodos de Difração de Raio-X", s/ ed., Brasil, Universidade Federal de Pelota, 2013.
- [92] Lavina, B.; Dera, P. e Downs, R. T., "Modern X-ray Diffraction Methods in Mineralogy and Geosciences", *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 78, pp. 1-31, 2014.
- [93] Moropoulou, A.; Bakolas, A. e Bisbikou, K., "Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques", *Thermochimica Acta*, vol. 269/270, pp. 779-795, 1995.
- [94] Hatakeyama, T. e Quinn, F. X., *Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2ª ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1999.
- [95] Fregolente, L. G.; Bisinoti, M. C.; Moreira, A. B. e Ferreira, O. P., "Análise termogravimétrica na caracterização de carbono hidrotérmico", apresentado em: IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Serra Negra, Brasil, 2014.
- [96] Denari, G. B. e Cavalheiro, É. T. G., "Princípios e aplicações da análise térmica", 1ª ed., São Carlos, Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, 2012.

- [97] Fröberg, L., "Thermal Analysis TGA/DTA", s/ ed, Åbo Akadem University, s/ d.
- [98] Freitas, J. C. C., "Técnicas de Análises Térmicas: Princípios e Aplicações", s/ ed, Universidade Federal do Espírito Santo, 2005.
- [99] Adriano, P.; Silva, A. S.; Veiga, R.; Candeias, A. e Mirão, J., "Determinação da Composição de Argamassas Antigas", apresentado em: 2º Congresso Nacional de Argamassas, Lisboa, 2007.
- [100] Montoya, C.; Lanas, J.; Arandigoye, M.; Casado, P. J. G. e Alvarez, J. I., "Mineralogical, chemical and thermal characterisations of ancient mortars of the church of Santa Maria de Irache Monastery (Navarra, Spain)", *Materials' and Structures*, vol. 37, pp. 433-439, 2004.
- [101] Alvarez, J. I.; Navarro, I. e Casado, P. J. G., "Thermal, mineralogical and chemical studies of the mortars used in the cathedral of Pamplona (Spain)", *Thermochimica Acta*, vol. 365, pp. 177-187, 2000.
- [102] Bartz, W.; Rogóż, J.; Rogal, R.; Cupa, A. e Szroeder, P., "Characterization of historical lime plasters by combined non-destructive and destructive tests: The case of the sgraffito in Bożnów (SW Poland)", *Construction and Building Materials*, vol. 30, pp. 439-446, 2012.
- [103] Montoya, C.; Lanas, J.; Arandigoyen, M.; Navarro, I.; Casado, P. J. G. e Alvarez, J. I., "Study of ancient dolomitic mortars of the church of Santa María de Zamarce in Navarra (Spain): comparison with simulated standards", *Thermochimica Acta*, vol. 398, pp. 107-122, 2003.
- [104] Bartza, W. e Filarb, T., "Mineralogical characterization of rendering mortars from decorative details of a baroque building in Kożuchów (SW Poland)", *Materials Characterization*, vol. 61, pp. 105-115, 2010.
- [105] Silva, A. S.; Cruz, T.; Paiva, M. J.; Candeias, A.; Adriano, P.; Schiavon, N. e Mirão, J. A. P., "Mineralogical and chemical characterization of historical mortars from military fortifications in Lisbon harbour (Portugal)", *Environmental Earth Sciences*, vol. 63, pp. 1641-1650, 2011.

- [106] Moropoulou, A.; Bakolas, A. e Bisbikou, K., "Investigation of the technology of historic mortars", *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, pp. 45-58, 2000.
- [107] Olszak-Humienik, M. e Jablonski, M., "Thermal behavior of natural dolomite", *J Therm Anal Calorim*, vol. 119, pp. 2239-2248, 2015.
- [108] Elsen, J.; Mertens, G. e Balen, K. v., "Raw materials used in ancient mortars from the Cathedral of Notre-Dame in Tournai (Belgium)", *European Journal of Mineralogy*, vol. 23, pp. 871-822, 2011.
- [109] Willard, H. H.; Meritt, L. L. e Dean, J., "*Análise Instrumental*", 2ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1974.
- [110] Skoog; West; Holler e Crouch, "*Fundamentos de Química Analítica*", 8ª ed., Editora Thomson, 2006.
- [111] Fernández-Carrasco, L.; Torrens-Martín, D.; Morales, L. M. e Martínez-Ramírez, S., "Infrared Spectroscopy in the Analysis of Building and Construction Materials", in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, 1ª ed., InTech, pp. 369-382, 2012.
- [112] Ravisankar, R.; Kiruba, S.; Eswaran, P.; Senthilkumar, G. e Chandrasekaran, A., "Mineralogical Characterization Studies of Ancient Potteries of Tamilnadu, India by FT-IR Spectroscopic Technique", *E-Journal of Chemistry*, vol. 7(S1), pp. S185-S190, 2010.
- [113] Krivacsy, Z. e Hlavay, J., "Comparison of calibration methods in quantitative diffuse reflectance infrared spectroscopy", *Talanta*, vol. 42, pp. 613-620, 1995.
- [114] Bessler, K. E. e Rodrigues, L. C., "Os polimorfos de carbonato de cálcio – uma síntese fácil de aragonita", *Química Nova*, vol. 31, pp. 178-180, 2008.
- [115] Saravanan, D.; Veeramuthu, K.; Rajan, K. e Kumar, V. P. Y., "FT-IR spectroscopic analysis of archaeological pottery from Arikamedu, Puducherry, India", *Physics Research*, vol. 4, pp. 29-31, 2013.
- [116] Gomes, C. F., "*Argilas: o que são e para que servem*", 1ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

- [117] Dicionário da Língua Portuguesa, Porto Editora, Porto, 2013.
- [118] Albite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-96.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [119] Anorthite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-246.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [120] Lello, J. e Lello, E., Dicionário Enciclopédico Luso-Brasileiro, vol. I, Lello & Irmão Editores, Porto, 1978.
- [121] Arco de volta perfeita, disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Arco_de_volta_perfeita, acesso em: 2016/08/18.
- [122] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. III, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [123] Brucite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-820.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [124] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. IV, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [125] Calcite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-859.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [126] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. V, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [127] Dolomite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-1304.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [128] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. VIII, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [129] Feldspar Group, disponível em: <http://www.mindat.org/min-1624.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [130] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. IX, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [131] Arquitetura gótica, disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Arquitetura_g%C3%B3tica, acesso em: 2016/08/19.

- [132] Hydromagnesite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-1979.html>, acesso em: 2016/08/19.
- [133] Illite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-2011.html>, acesso em: 2016/08/19.
- [134] Magnesite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-2482.html>, acesso em: 2016/08/19.
- [135] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. XI, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [136] Estilo manuelino, disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Estilo_manuelino, acesso em: 2016/08/19.
- [137] Mica Group, disponível em: <http://www.mindat.org/min-6728.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [138] Muscovite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-2815.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [139] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. XIII, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [140] Lello, J. e Lello, E., Dicionário Enciclopédico Luso-Brasileiro, vol. II, Lello & Irmão Editores, Porto, 1978.
- [141] Orthoclase, disponível em: <http://www.mindat.org/min-3026.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [142] Portlandite, disponível em: <http://www.mindat.org/min-3264.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [143] Grande Dicionário Enciclopédico Ediclube, vol. XV, Ediclube - Edição e Promoção do Livro, Lda, 1ª ed., Amadora, 1984.
- [144] Quartz, disponível em: <http://www.mindat.org/min-3337.html>, acesso em: 2016/08/18.
- [145] Arquitetura do Renascimento, disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Arquitetura_do_Renascimento, acesso em: 2016/08/19.

- [146] Arquitetura românica, disponível em:
https://pt.wikipedia.org/wiki/Arquitetura_rom%C3%A2nica, acesso em: 2016/08/19.
- [146] Torre de menagem, disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Torre_de_menagem,
acesso em: 2016/08/19.

Glossário

Abóboda – cobertura de edifício ou parte dele, de secção vertical em arco, côncava na face interior, apoiada em paredes, colunas ou pilares [117].

Alambor – elemento de arquitectura militar (estrutura defensiva) introduzido em Portugal pelos Templários que consiste no espessamento da base de uma muralha, visando dificultar o assalto pelos atacantes às muralhas de uma fortificação [15].

Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – mineral pertencente à família dos feldspatos alcalinos, faz parte da série das plagioclases (série de soluções sólidas em que os átomos de sódio e cálcio se podem substituir uns pelos outros na estrutura cristalina dos minerais), sendo o extremo mais rico em sódio dessa série [117, 118].

Alcáçova – zona em cota mais elevada e mais protegida dentro de um castelo medieval ibérico (em árabe denominado de alcácer), com funções de defesa, onde residiam as autoridades civis ou eclesiásticas da povoação [15].

Almedina – nome dado à parte murada de uma fortificação onde residia a população civil [15].

Alvenaria – conjunto de pedras, tijolos, blocos ou outros materiais, ligados com cimento ou argamassa, usados na construção de paredes, muros ou alicerces [117].

Anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) – mineral pertencente à família dos feldspatos alcalinos, faz parte da série das plagioclases (série de soluções sólidas em que os átomos de sódio e cálcio se podem substituir uns pelos outros na estrutura cristalina dos minerais), sendo o extremo mais rico em cálcio dessa série [117, 119].

Arco de volta inteira – também chamado arco de volta perfeita ou arco romano é um arco que forma um semicírculo inteiro, apoiado em duas extremidades e fechado por uma única pedra em forma de cunha, que pressiona as restantes [120, 121]

Balaustrada – conjunto arquitectónico, construído num andar superior de uma edificação, constituído por uma série de pequenas colunas que suportam um corrimão ou peitoril [117, 120].

Barbacã – elemento de arquitectura militar que corresponde a um muro anteposto às muralhas, de menor altura do que estas, com a função de defesa do fosso ou de uma fortificação, onde era oferecida a primeira resistência ao agressor. Também denomina uma fresta na muralha, aberta para possibilitar o tiro sobre o inimigo [117, 122].

Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) – mineral constituído por hidróxido de magnésio [117, 123].

Caixotão – divisão quadrada e ornamentada, colocada nos tectos de luxo e que ajuda a diminuir o peso de uma estrutura [117, 124].

Calcite (CaCO_3) – mineral constituído por carbonato de cálcio, é o principal constituinte dos calcários e mármore, existindo também em conchas [124, 125].

Capitel – parte superior de uma coluna ou pilar [117, 124].

Charola – também chamada de deambulatório, é a galeria ou corredor em volta do altar-mor, da capela-mor ou do coro de algumas igrejas, que geralmente permite a circulação a partir das naves laterais [20, 126].

Claustro – pátio interior descoberto de um convento, tipicamente rodeado por quatro corredores a formar um quadrilátero, por vezes com um jardim no meio [117, 120].

Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – mineral de carbonato de cálcio e magnésio, muito abundante na natureza na forma de rochas dolomíticas [117, 127].

Escala de Wentworth – escala logarítmica de classificação granulométrica (diâmetro maior) de partículas, desde as mais finas (argilas) até às mais grossas (calhaus), criada em 1922 por C. K. Wentworth [52].

Emboço – primeira camada de argamassa, não muito espessa, aplicada numa alvenaria e que serve de base ao reboco [75, 117].

Estuque – massa à base de gesso, cal e areia fina, normalmente utilizado em acabamentos e trabalhos de ornamentação para revestimento de paredes (interiores e/ou exteriores) e tectos [117, 120].

Feldspatos – nome de uma importante família de minerais que são constituintes de rochas que formam cerca de 60 % da crosta terrestre [128, 129].

Gótico (estilo) – estilo arquitectónico existente na Europa entre os séculos XIII e XV que se situa, historicamente, entre o românico e a renascentista, caracterizando-se pela elevação e verticalidade dos edifícios (torres e pináculos), uso de contrafortes com arcobotante, arco ogivado e paredes rasgadas, permitindo grande iluminação no interior [120, 130, 131].

Hidraulicidade – qualidade das argamassas que ganham presa ou endurecem na água [33, 117].

Hidromagnesite ($4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) – mineral hidratado constituído por magnésio, na forma de carbonato e hidróxido [99, 132].

Ilite ($\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$) – mineral do grupo dos filossilicatos (silicatos em folhas) que corresponde a uma argila do grupo das micas, estruturalmente bastante similar à moscovite. É um produto da alteração da moscovite e dos feldspatos em ambiente hídrico [65, 116, 133].

Magnesite (MgCO_3) – mineral constituído por carbonato de magnésio, com propriedades similares às da calcite e visualmente semelhante à dolomite [117, 134].

Maneirismo (estilo) – estilo arquitectónico que se desenvolveu na Europa no século XVI e constitui uma transição do renascimento para o barroco, caracterizando-se pelo rompimento com o estilo clássico de beleza idealizada [117, 135].

Manuelino (estilo) – é uma variação portuguesa do gótico final, por vezes também chamado de gótico português tardio ou flamejante que se desenvolveu no reinado de D. Manuel I, sendo marcado por uma sistematização de motivos iconográficos próprios, de grande porte, simbolizando o poder régio [12, 117, 136].

Mica – grupo que inclui diversos minerais proximamente relacionados, do grupo dos filossilicatos (silicatos em folhas), que são similares na composição química [117, 137].

Moscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) – mineral do grupo dos filossilicatos (silicatos em folhas), vulgarmente conhecidos por micas, muito comum nas rochas graníticas [65, 116, 138].

Nervura – elemento arquitectónico que corresponde a uma moldura que pode ser decorativa ou funcional, formando aresta saliente na parte interior das abóbadas ou cúpulas [117, 139].

Ogiva – elemento arquitectónico que corresponde a uma forma determinada por dois arcos, geralmente simétricos, que se encontram na parte superior e se cortam em ângulo [117, 140].

Ortóclase (KAlSi_3O_8) – feldspato alcalino muito comum na maior parte dos granitos e outras rochas ígneas ricas em potássio [117, 139, 141].

Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) – mineral constituído de hidróxido de cálcio [142].

Pozolanas – materiais siliciosos ou sílico-aluminosos, naturais ou artificiais, utilizados como aditivos para conferir propriedades hidráulicas a uma argamassa. O seu nome é derivado da localidade italiana de Pozzuoli (nas imediações do Vesúvio) onde se encontraram cinzas vulcânicas conhecidas por cinzas pozolânicas que conferiam propriedades hidráulicas às argamassas [33, 70, 116].

Praça de armas – grande espaço aberto no centro de um castelo ou fortaleza [15].

Preso – endurecimento inicial da argamassa, que corresponde à sua secagem, isto é, ao intervalo de tempo desde a aplicação até à total perda de plasticidade [42, 54, 117].

Quartzo (SiO_2) – mineral muito abundante na Terra, de elevada dureza, constituído principalmente por dióxido de silício e que se pode encontrar em todos os tipos de formações rochosas, sejam ígneas, metamórficas ou sedimentares [143, 144].

Reboco – camada de argamassa pouco espessa que se aplica sobre o emboço e que serve para proteger a alvenaria, podendo servir igualmente como camada de acabamento (lisa e regular) para aplicação da caiação ou pinturas (decoração) [75, 143].

Renascentista (estilo) – estilo arquitectónico existente na Europa entre os séculos XV e XVI e que se caracteriza pela valorização da estética artística da antiguidade clássica (greco-romana) [117, 140, 145].

Românico (estilo) – estilo arquitectónico existente na Europa entre os séculos X e XII, fortemente inspirado na arquitetura da Roma antiga e que se caracteriza por construções austeras e robustas, com paredes grossas e minúsculas janelas, cuja principal função era resistir a ataques de exércitos inimigos [117, 140, 146].

Torre de menagem – elemento de arquitectura militar que corresponde à estrutura central de um castelo medieval, definida como o seu principal ponto de poder e último reduto de defesa, podendo em alguns casos servir de recinto habitacional do castelo [15, 147].

Voluta – ornato em espiral de um capitel de coluna [117, 140].

Anexos

Anexo I – Registo fotográfico e descrição macroscópica das amostras

Amostra 1

Nas figuras 43 e 44 apresentam-se registos fotográficos da amostra 1 antes de ser desagregada.



Figura 43 – Aspecto geral da amostra 1

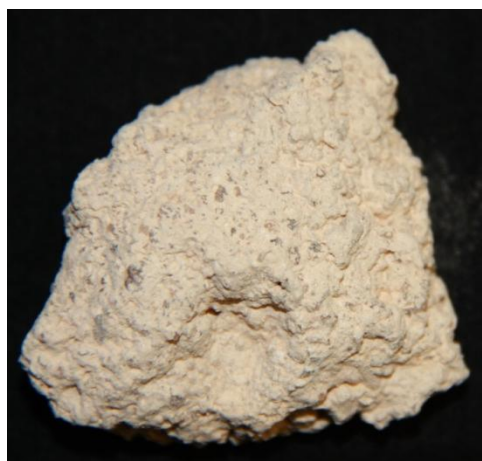


Figura 44 – Pormenor da amostra 1

- Localização: Escada de acesso ao piso superior da charola (topo da escada)
- Data de construção: século XII
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 69 g
 - cor: creme (claro)
 - dimensões: amostra constituída por vários pedaços de pequenas dimensões (cerca de 3 cm ou menos), existindo um maior com cerca de 5 cm
 - espessura: nos pedaços menores não ultrapassa 1 cm, no maior é de cerca de 3 cm
 - aspecto global: distinguem-se inúmeros grânulos (pedras) de pequenas dimensões (1 a 2 mm), distribuídos de maneira mais ou menos homogénea e com variadas colorações, desde cinza escuro a castanho amarelado
 - coesão: amostra bastante desagregada, esboroando-se com relativa facilidade; classificada como friável
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: observa-se a existência de uma pedra escura com cerca de 1,5 cm

Amostra 2

Nas figuras 45 e 46 apresentam-se registos fotográficos da amostra 2 antes de ser desagregada.

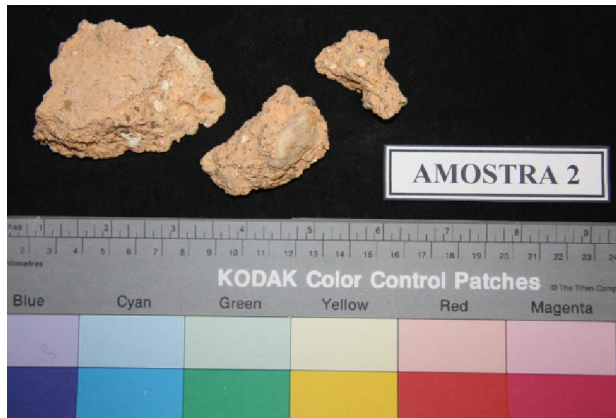


Figura 45 – Aspecto geral da amostra 2



Figura 46 – Pormenor da amostra 2

- Localização: Torreão da fachada Norte
- Data de construção: século XII
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 85 g
 - cor: creme rosado claro
 - dimensões: amostra constituída por 3 pedaços de dimensão média (cerca de 3,5 cm o menor e 6 cm o maior)
 - espessura: 2 cm
 - aspecto global: distinguem-se grânulos (pedras) de dimensões pequenas (cerca de 1 a 3 mm), distribuídos de maneira mais ou menos homogénea e com coloração predominantemente cinza. Distinguem-se vários pontos de cal, alguns de dimensões consideráveis (entre 3 a 10 mm)
 - coesão: a amostra apresenta-se agregada, mas parte-se com relativa facilidade, sem esboroar; classificada como dura
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: observa-se a existência de uma pedra tipo seixo (branco) com cerca de 3 cm

Amostra 3

Nas figuras 47 e 48 apresentam-se registos fotográficos da amostra 3 antes de ser desagregada.

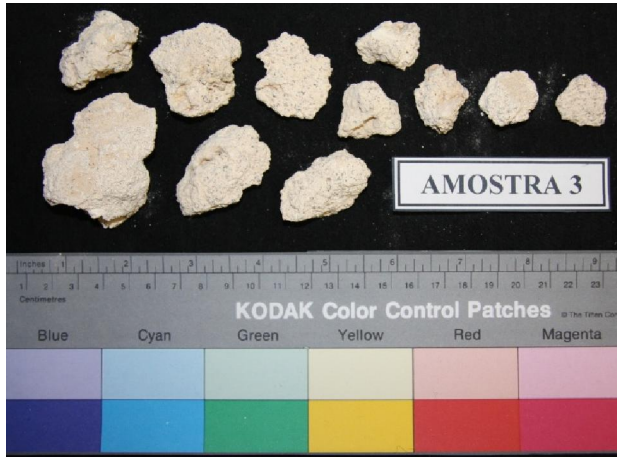


Figura 47 – Aspecto geral da amostra 3



Figura 48 – Pormenor da amostra 3

- Localização: Sondagem arqueológica – Alambor
- Data de construção: século XII
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 96 g
 - cor: creme (claro)
 - dimensões: amostra constituída por vários pedaços de média dimensão (entre 1 e 5 cm, o maior)
 - espessura: cerca de 3 cm no maior
 - aspecto global: relativamente homogéneo, existindo contudo alguns grânulos (pedras) de pequenas dimensões (1 a 2 mm) com coloração semelhante à da argamassa e outros pretos. Apresenta pequenos pontos de cal
 - coesão: a amostra apresenta-se fragmentada, partindo-se com relativa facilidade, sem esboroar; classificada como dura
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: argamassa de grão fino

Amostra 4

Nas figuras 49 e 50 apresentam-se registos fotográficos da amostra 4 antes de ser desagregada.

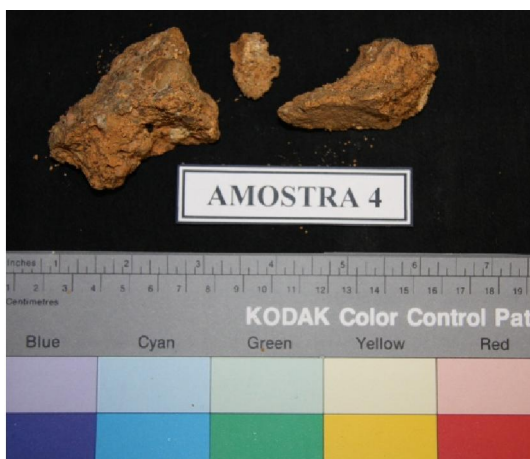


Figura 49 – Aspecto geral da amostra 4



Figura 50 – Pormenor da amostra 4

- Localização: Escada de acesso ao piso superior da charola (meio da escada)
- Data de construção: século XII
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 99 g
 - cor: castanho avermelhado
 - dimensões: amostra constituída por 3 pedaços de dimensão média (cerca de 2 cm o menor e 5 cm o maior)
 - espessura: 4 cm
 - aspecto global: relativamente heterogêneo, distinguindo-se partículas de diferentes dimensões e com alguma facilidade várias pedras (claras e escuras) de dimensões consideráveis (chegando algumas aos 2 cm). Distinguem-se bastantes pontos de cal, uns de pequenas dimensões (cerca de 1 mm) e outros de maiores dimensões (5 mm)
 - coesão: a amostra apresenta-se agregada, mas parte-se com bastante facilidade, sem esboroar; classificada como dura
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: observou-se a existência de uma pedra tipo seixo (escuro) com cerca de 3 cm. Ao desagregar a argamassa apareceram bastantes pedras de cor preta (lembrando carvão). Durante o processo de desagregação detectou-se cheiro a “terra” e a “mofo”

Amostra 5

Nas figuras 51 e 52 apresentam-se registos fotográficos da amostra 5 antes de ser desagregada.

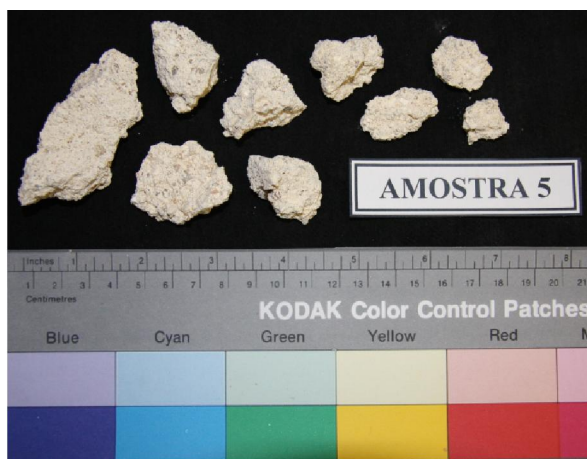


Figura 51 – Aspecto geral da amostra 5



Figura 52 – Pormenor da amostra 5

- Localização: Exterior da nave Manuelina na ala Sul do Convento de Cristo
- Data de construção: século XVI
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 73 g
 - cor: creme (claro)
 - dimensões: amostra constituída por vários pedaços de média dimensão (entre 1 e 6 cm)
 - espessura: cerca de 1,5 cm no maior
 - aspecto global: relativamente homogéneo, existindo contudo alguns grânulos (pedras) de pequenas dimensões (cerca de 1 mm) com coloração branca, creme ou cinzenta
 - coesão: a amostra apresenta-se fragmentada, esboroando-se com relativa facilidade ao partir; classificada como friável
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: durante o processo de desagregação observaram-se alguns pontos de cal e algumas partículas de cor preta (lembrando carvão), com 2 a 3 mm, as quais, deixavam um rasto preto quando esmagadas com o pilão

Amostra 6

Nas figuras 53 e 54 apresentam-se registos fotográficos da amostra 6 antes de ser desagregada.

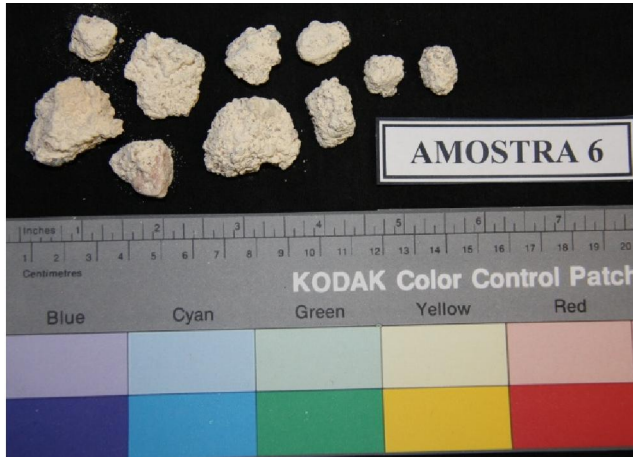


Figura 53 – Aspecto geral da amostra 6

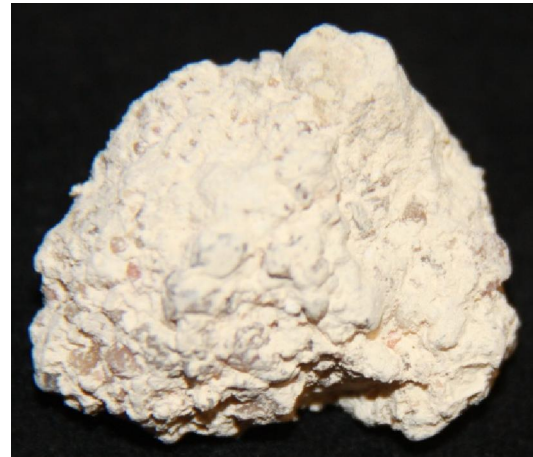


Figura 54 – Pormenor da amostra 6

- Localização: Claustro principal (antigo claustro do Castilho) (piso superior)
- Data de construção: século XVI
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 86 g
 - cor: creme (claro)
 - dimensões: parte da amostra está totalmente desagregada (em pó), sendo o restante constituído por vários pedaços de pequena dimensão (entre 0,5 e 2,5 cm)
 - espessura: cerca de 1,5 cm nos maiores
 - aspecto global: relativamente homogéneo, existindo bastantes grânulos (pedras) pequenos cinza (com cerca de 1 mm) e alguns de maiores dimensões (1 a 1,5 cm), uns de cor branca, outros cinzentos e ainda um de cor rosada
 - coesão: a amostra apresenta-se parcialmente desagregada, esboroando-se com muita facilidade; classificada como friável
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: -----

Amostra 7

Nas figuras 55 e 56 apresentam-se registos fotográficos da amostra 7 antes de ser desagregada.

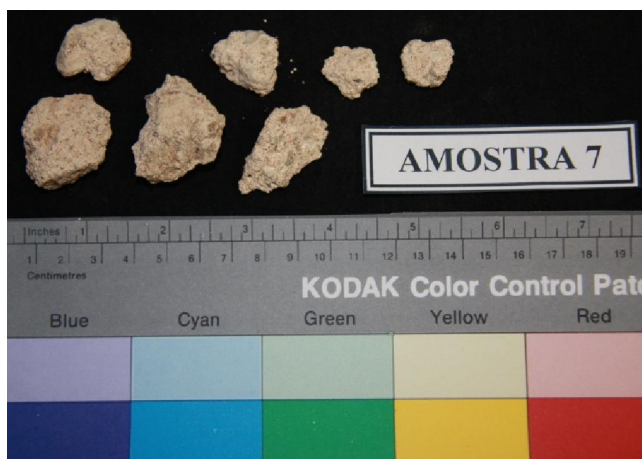


Figura 55 – Aspecto geral da amostra 7

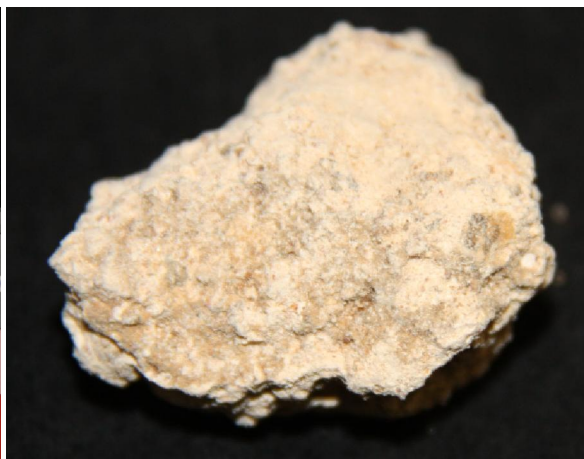


Figura 56 – Pormenor da amostra 7

- Localização: Parede Nascente da cloaca
- Data de construção: século XVI
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 54 g
 - cor: creme (escuro)
 - dimensões: parte da amostra está totalmente desagregada (em pó), sendo o restante constituído por vários pedaços de pequena dimensão (entre 0,5 e 3 cm)
 - espessura: cerca de 2 cm no maior
 - aspecto global: relativamente homogéneo, sendo possível visualizar, no entanto, grânulos (pedras) de pequenas dimensões (cerca de 1 a 2 mm), de cor branco-acinzentada e alguns de maiores dimensões (cerca de 1 cm), também de cor branco-acinzentada
 - coesão: a amostra apresenta-se parcialmente desagregada, esboroando-se com alguma facilidade; classificada como friável
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: durante o processo de desagregação observaram-se alguns pontos de cal

Amostra 8

Nas figuras 57 e 58 apresentam-se registos fotográficos da amostra 8 antes de ser desagregada.

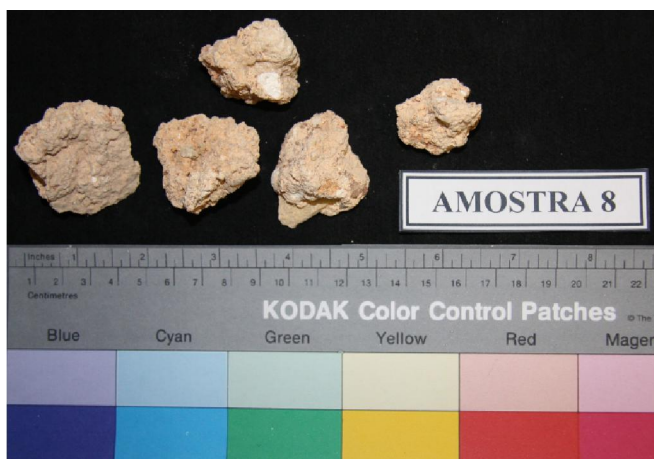


Figura 57 – Aspecto geral da amostra 8



Figura 58 – Pormenor da amostra 8

- Localização: Parede Poente da arrecadação anexa à Fonte dos Anjos
- Data de construção: século XVI
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 75 g
 - cor: creme rosado claro
 - dimensões: amostra constituída por 5 pedaços de dimensão média (3 cm a 4 cm)
 - espessura: cerca de 2 cm no maior
 - aspecto global: relativamente heterogêneo, distinguindo-se vários grânulos (pedras) com 1 a 2 mm (uns brancos, outros cinzentos e ainda avermelhados). Distinguem-se ainda vários pontos de cal, de dimensões médias (cerca de 5 mm)
 - coesão: a amostra apresenta-se agregada, não se esboroando com muita facilidade ao partir; classificada como friável
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: a amostra parece apresentar alguma porosidade. Observa-se a existência de uma pedra de forma lamelar (tipo xisto?) cinzenta clara com cerca de 2 cm. Durante o processo de desagregação observaram-se algumas partículas de cor preta (lembrando carvão), com cerca de 1 mm, as quais, deixavam um rasto preto quando esmagadas com o pilão. Durante o processo de desagregação detectou-se cheiro a “mofo”

Amostra 9

Nas figuras 59 e 60 apresentam-se registos fotográficos da amostra 9 antes de ser desagregada.

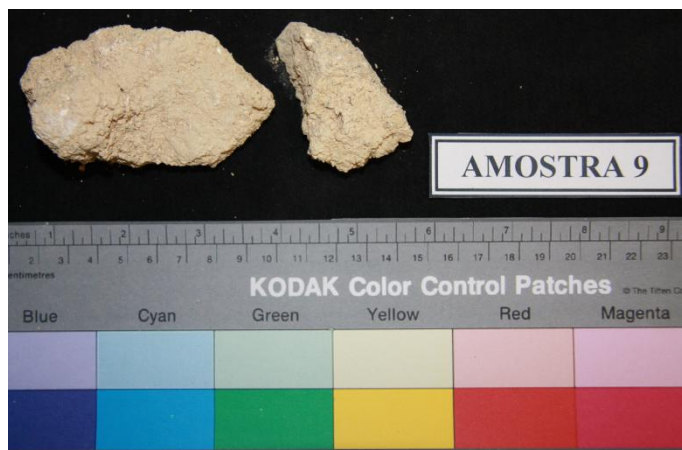


Figura 59 – Aspecto geral da amostra 9



Figura 60 – Pormenor da amostra 9

- Localização: Casa dos serviçais – pátio dos carrascos
- Data de construção: século XIX
- Função: argamassa de assentamento de alvenaria
- Características observadas:
 - massa: 124 g
 - cor: creme
 - dimensões: amostra constituída por 2 pedaços de média dimensão (5 e 8 cm)
 - espessura: cerca de 5 cm no maior
 - aspecto global: relativamente homogéneo. Existem, contudo, algumas pedras pequenas (cerca de 1 mm) com cor branco-acinzentada. Existem também alguns grânulos (pedras) de maiores dimensões (cerca de 5 mm). Distinguem-se vários pontos de cal, de pequenas dimensões (cerca de 2 mm) e um outro com 1 cm de forma lamelar (3 mm de espessura)
 - coesão: a amostra apresenta-se agregada, esboroando-se ao partir, mas não com facilidade; classificada como friável
 - camadas: só se distingue uma camada
 - outras: durante o processo de desagregação observaram-se 2 pontos de cal de grandes dimensões (aproximadamente 1 cm) e outros de menores dimensões (2 a 3 pontos de cal, com 3 a 4 mm cada). Detectaram-se ainda algumas partículas de cor preta (lembrando carvão) que, quando esmagadas com o pilão, deixavam um rasto preto

Anexo II – Observação das amostras ao microscópio óptico

Amostra 1

Nas figuras 61 e 62 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 1.

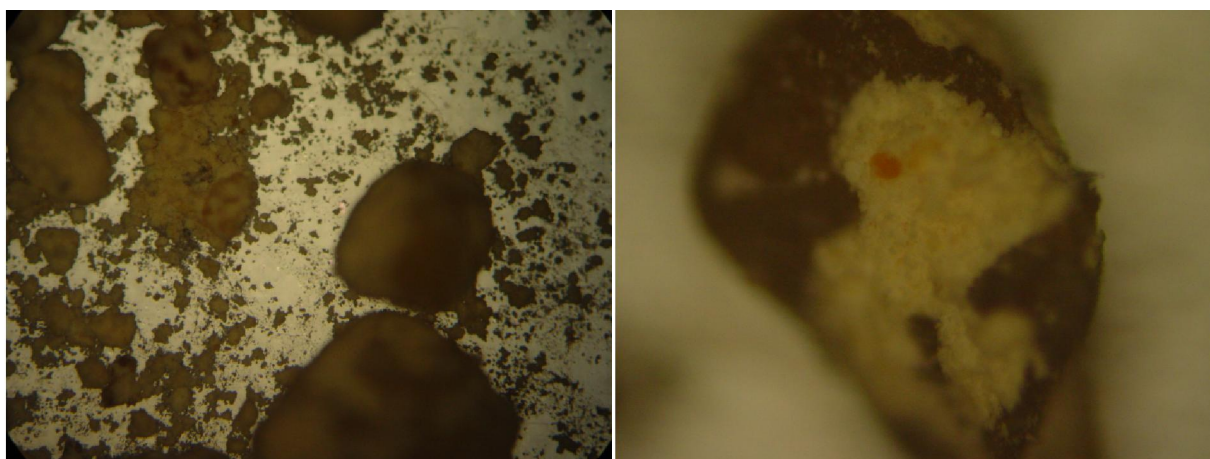


Figura 61 – Amostra 1 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 62 – Amostra 1 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

É possível distinguir o ligante dos agregados.

As partículas de ligante têm dimensões muito reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (de coloração acastanhada) têm dimensões superiores (entre 1 e 2 mm).

Existe uma certa heterogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas arredondadas e alguns uma certa esfericidade.

Muitas partículas de agregados estão parcialmente cobertas com ligante.

Amostra 2

Nas figuras 63 e 64 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 2.

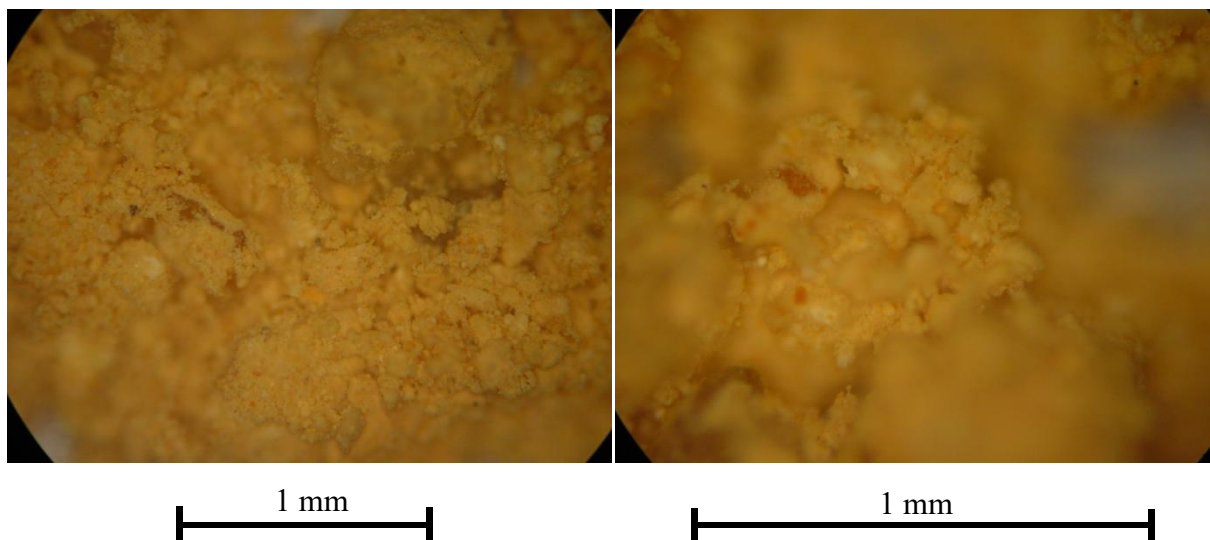


Figura 63 – Amostra 2 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 64 – Amostra 2 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

Ligante e agregados apresentam uma coloração semelhante, amarelada. No entanto é possível distingui-los, tendo os agregados uma coloração predominantemente mais esbranquiçada e textura “leitosa”.

As partículas de ligante têm dimensões muito reduzidas (muito inferiores a 1 mm) e apresentam coloração mais amarelada, enquanto os agregados (alguns de coloração acastanhada, a maioria brancos) têm dimensões superiores, embora não ultrapassem, de uma maneira geral, 1 mm.

Existe alguma homogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas muito arredondadas e alguma esfericidade.

Há partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Os pontos de cal apresentam aspecto razoavelmente homogéneo e uma coloração “branco sujo”.

Amostra 3

Nas figuras 65 e 66 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 3.

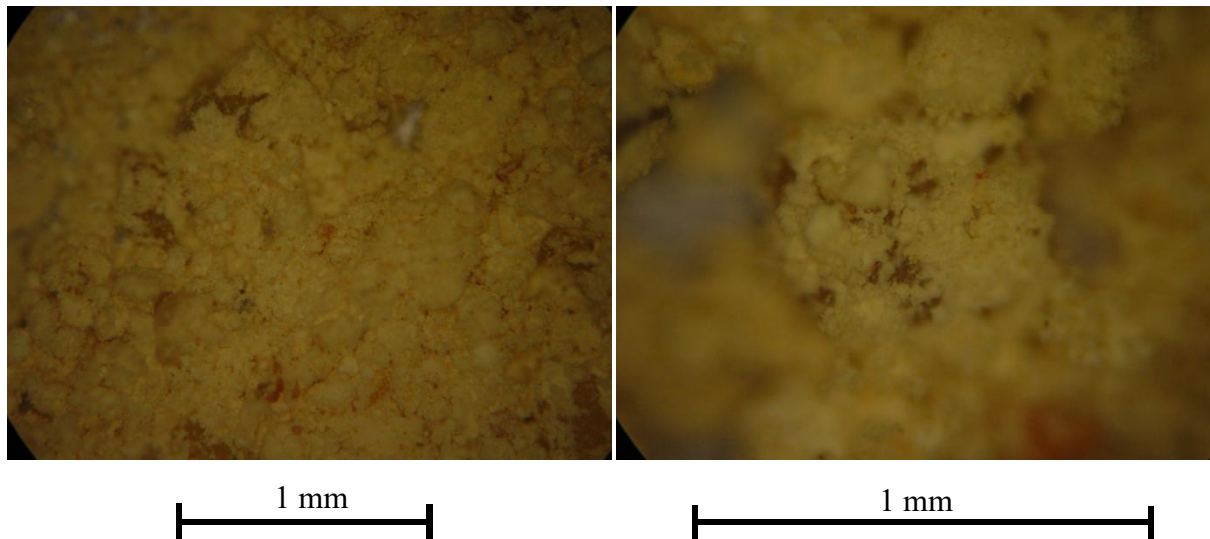


Figura 65 – Amostra 3 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 66 – Amostra 3 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

A argamassa apresenta um aspecto relativamente heterogéneo, permitindo distinguir o ligante e os agregados.

As partículas de ligante têm dimensões reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (de coloração acastanhada) têm dimensões superiores (1 a 2 mm).

Existe alguma homogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas arredondadas e alguma esfericidade.

Há partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Os pontos de cal apresentam um aspecto homogéneo e uma coloração esbranquiçada.

Amostra 4

Nas figuras 67 e 68 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 4.

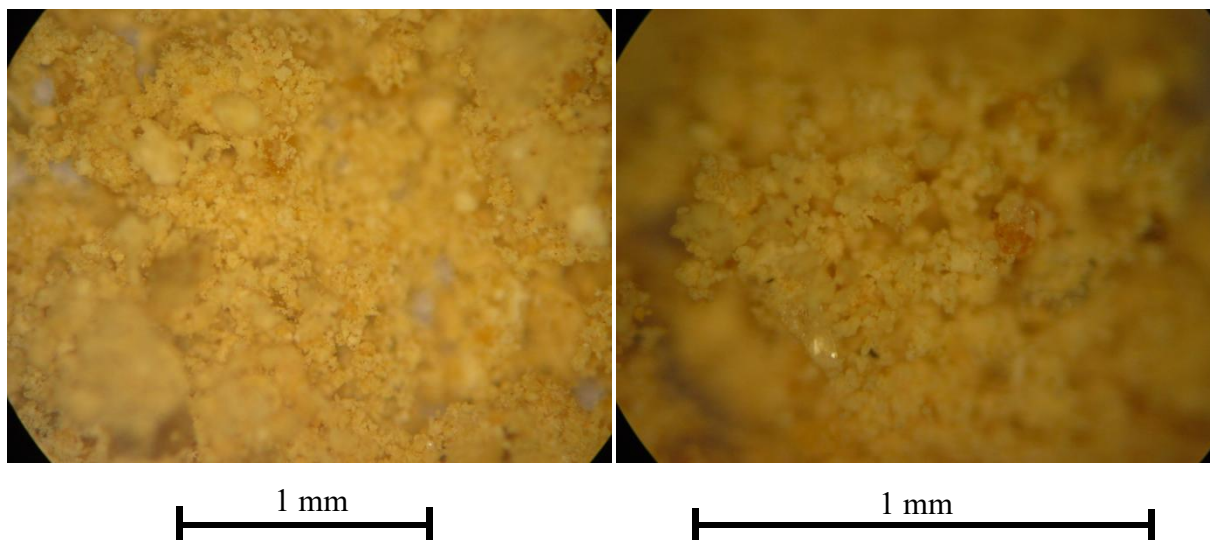


Figura 67 – Amostra 4 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 68 – Amostra 4 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

A argamassa apresenta aspecto relativamente homogéneo; no entanto consegue-se distinguir o ligante dos agregados.

As partículas de ligante têm dimensões reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (uns de cor branca e outros de coloração acastanhada) têm dimensões superiores (alguns acima de 1 mm).

Existe alguma homogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas arredondadas e alguma esfericidade.

Há muitas partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Os pontos de cal apresentam-se “soltos”, mas com aspecto bastante homogéneo. A sua cor é branca.

Foi detectado na amostra em análise, em quantidades ínfimas, algumas partículas de um material escuro, de forma cilíndrica e de reduzidas dimensões (comprimento da ordem de 1 mm, diâmetro inferior 0,1 mm), que aparentava semelhanças visuais com material orgânico queimado).

Amostra 5

Nas figuras 69 e 70 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 5.

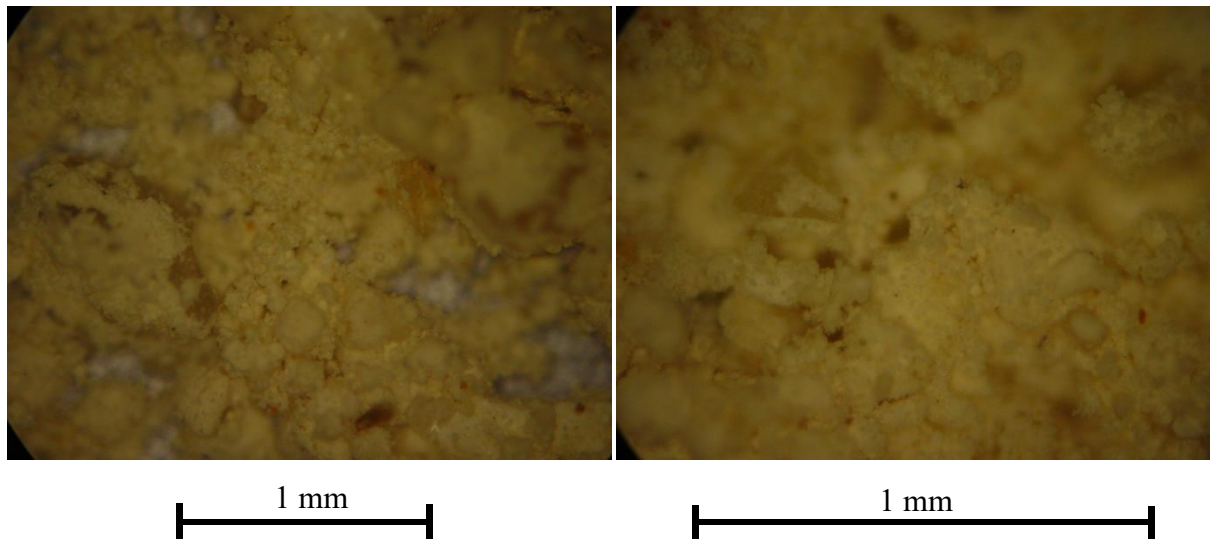


Figura 69 – Amostra 5 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 70 – Amostra 5 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

A argamassa apresenta um aspecto relativamente homogéneo; contudo é possível distinguir o ligante dos agregados.

As partículas de ligante têm dimensões reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (uns de cor branca, outros de coloração acastanhada), embora também pequenos (da ordem de 1 mm) têm dimensões superiores.

Existe alguma homogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas bem arredondadas e bastante esfericidade.

Há muitas partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Existem pontos de cal cujo aspecto é homogéneo e a coloração esbranquiçada.

Amostra 6

Nas figuras 71 e 72 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 6.

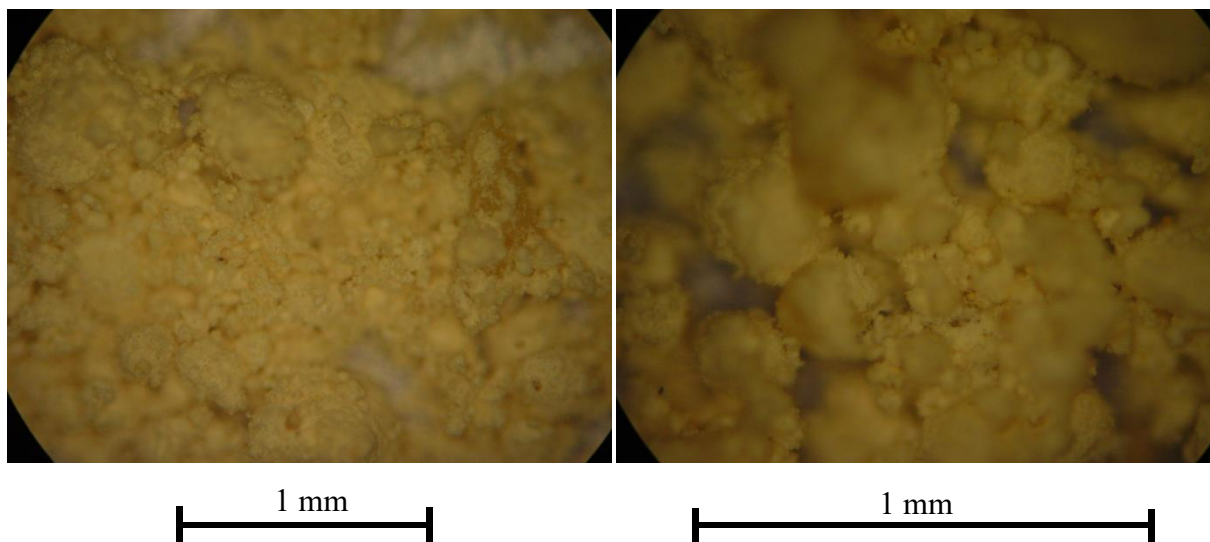


Figura 71 – Amostra 6 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 72 – Amostra 6 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

A argamassa apresenta um aspecto relativamente heterogéneo, distinguindo-se o ligante e dos agregados, apesar de terem colorações semelhantes.

As partículas de ligante têm dimensões reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (uns de cor branca e outros de coloração acastanhada clara) têm dimensões superiores (alguns acima de 1 mm).

Existe alguma homogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas arredondadas e grande esfericidade.

Há muitas partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Amostra 7

Nas figuras 73 e 74 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 7.

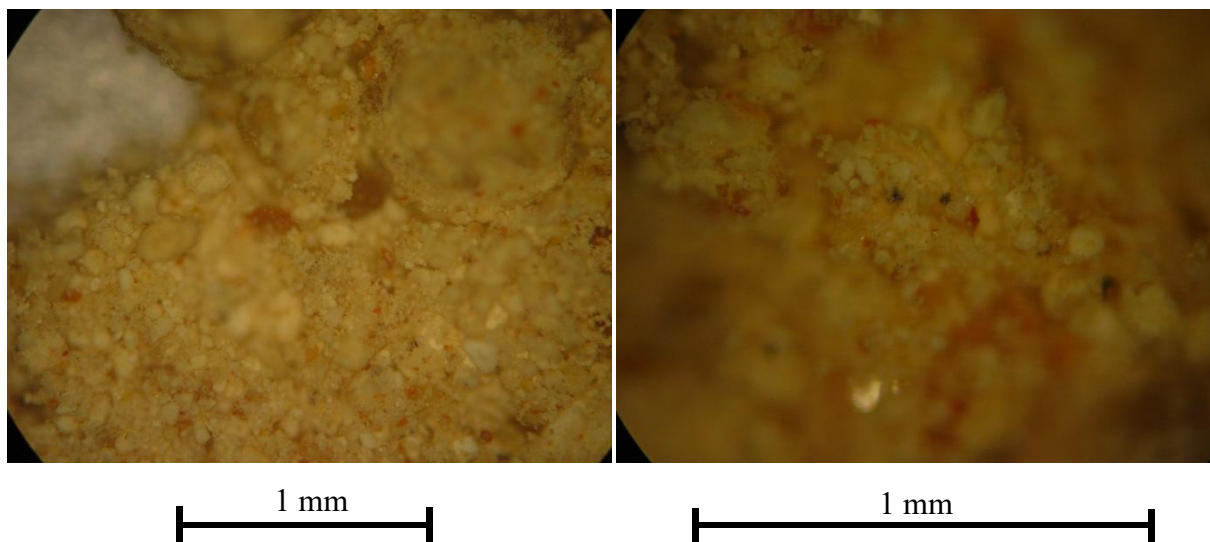


Figura 73 – Amostra 7 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 74 – Amostra 7 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

A argamassa apresenta um aspecto heterogéneo, distinguindo-se o ligante e os agregados. As partículas de ligante têm dimensões reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (uns de branca, outros de coloração castanho avermelhado translúcido) têm dimensões superiores (da ordem de 1 a 2 mm).

Existe alguma heterogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas arredondadas e grande esfericidade.

Há muitas partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Existem pontos de cal com coloração esbranquiçada.

Amostra 8

Nas figuras 75 e 76 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 8.

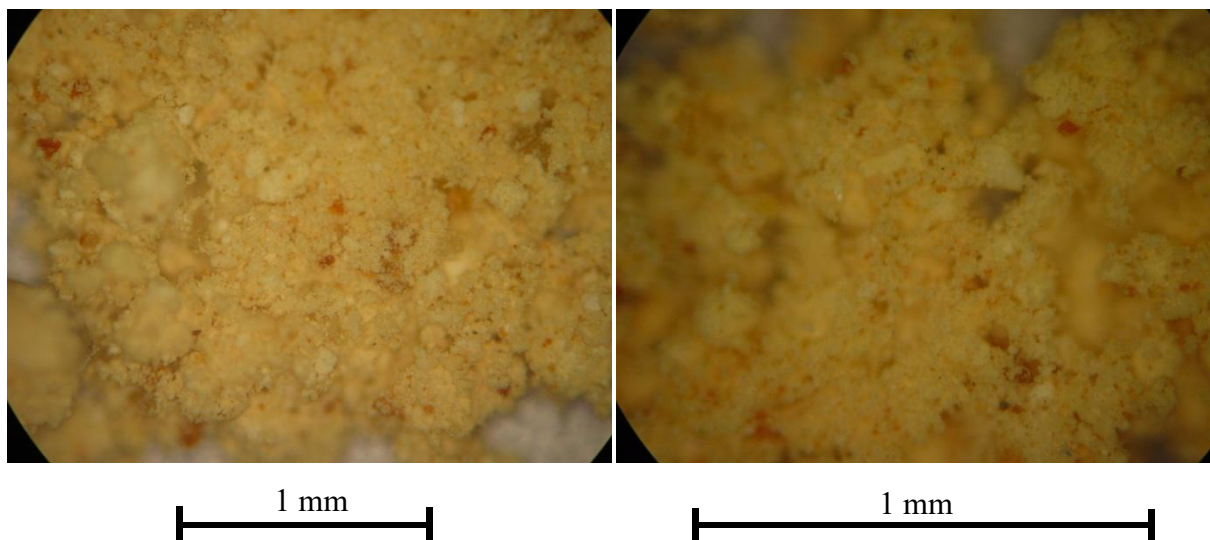


Figura 75 – Amostra 8 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)

Figura 76 – Amostra 8 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

A argamassa apresenta um aspecto heterogéneo, distinguindo-se o ligante e os agregados.

As partículas de ligante têm dimensões reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (uns de cor branca e outros de coloração acastanhada) têm dimensões superiores (da ordem de 1 a 2 mm).

Existe alguma heterogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas arredondadas e grande esfericidade.

Há muitas partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Os pontos de cal apresentam aspecto homogéneo e cor branca, mas em alguns casos verifica-se a existência de pequenos “pontos” castanhos.

Amostra 9

Nas figuras 77 e 78 apresentam-se registos fotográficos da observação ao microscópio óptico da amostra 9.



Figura 77 – Amostra 9 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 50 X)



Figura 78 – Amostra 9 (fracção global)
microscópio óptico (ampliação 100 X)

A argamassa apresenta um aspecto heterogéneo, distinguindo-se o ligante e os agregados, parecendo este estar em maior quantidade do que nas amostras anteriores.

As partículas de ligante têm dimensões reduzidas e apresentam coloração esbranquiçada, enquanto os agregados (maioritariamente de coloração acastanhada, embora também haja de cor branca) têm dimensões superiores (da ordem de 1 a 2 mm).

Existe alguma homogeneidade no que respeita à granulometria dos agregados.

Em relação à forma, os agregados apresentam arestas arredondadas e alguma esfericidade.

Há muitas partículas de agregados parcialmente cobertas com ligante.

Os pontos de cal apresentam um aspecto relativamente homogéneo e coloração branca amarelada, embora existam, em alguns casos, pequenas “pintas” de cor castanha.

Anexo III – Resultados da análise química por via húmida às amostras das argamassas em estudo

Indicam-se a seguir, na tabela 23, os resultados obtidos na análise química por via húmida às amostras das argamassas em estudo.

Amostra		m _{inicial} / g	m _{seca} / g	m _{água} / g	m _{grossos} / g	m _{finos} / g	m _{carbonatos} / g
1	A	2,0039	1,9881	0,0158	1,1603	0,1971	0,6307
	B	2,0011	1,9872	0,0139	1,1748	0,1666	0,6458
2	A	2,0055	1,9252	0,0803	1,1354	0,3565	0,4333
	B	2,0011	1,9180	0,0831	1,0281	0,4186	0,4713
3	A	2,0027	1,9869	0,0158	0,8949	0,2825	0,8095
	B	2,0073	1,9938	0,0135	1,0513	0,2183	0,7242
4	A	2,0001	1,6516	0,3485	0,8115	0,3621	0,4780
	B	2,0060	1,6780	0,3280	0,8370	0,4085	0,4325
5	A	2,0034	1,9997	0,0037	1,1220	0,1173	0,7604
	B	2,0056	2,0006	0,0050	1,1243	0,0992	0,7771
6	A	2,0003	1,9741	0,0262	0,9595	0,1231	0,8915
	B	2,0044	1,9779	0,0265	1,0469	0,0911	0,8399
7	A	2,0034	1,8829	0,1205	0,8508	0,6013	0,4308
	B	2,0018	1,8927	0,1091	0,8608	0,6593	0,3726
8	A	2,0012	1,9364	0,0648	0,7418	0,2245	0,9701
	B	2,0009	1,9454	0,0555	0,8768	0,2291	0,8395
9	A	2,0012	1,9901	0,0111	1,3588	0,3837	0,2476
	B	2,0012	1,9890	0,0122	1,2801	0,4627	0,2462

Tabela 23 – Resultados obtidos na análise química por via húmida às amostras das argamassas

m_{inicial} – massa inicial de toma da amostra

m_{seca} – massa da toma da amostra depois de ir à estufa

m_{água} – massa de água na toma da amostra (m_{inicial} - m_{seca})

m_{grossos} – massa de grossos na toma da amostra

m_{finos} – massa de finos na toma da amostra

m_{carbonatos} – massa de carbonatos na toma da amostra (m_{seca} – (m_{grossos} + m_{finos}))

Anexo IV – Cálculo da composição e dos traços das argamassas a partir dos resultados obtidos na análise química por via húmida

Composição simplificada das argamassas

A composição ponderal de uma argamassa corresponde ao teor (expresso em percentagem mássica) de cada constituinte, o qual é determinado pela relação entre a massa desse constituinte numa toma e a massa total da toma (sem a humidade – base seca).

Da análise química por via húmida obtém-se a massa de água e a massa de resíduo insolúvel, a qual corresponde aos agregados (grossos + finos) existentes na toma, sendo os teores calculados a partir das expressões indicadas nas equações 23 a 26 [87]:

$$\% \text{ (m/m) humidade} = \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{equação 23})$$

$$\% \text{ (m/m) grossos} = \frac{m_{\text{grossos}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{equação 24})$$

$$\% \text{ (m/m) finos} = \frac{m_{\text{finos}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{equação 25})$$

$$\% \text{ (m/m) carbonatos} = 100 - (\% \text{ (m/m) grossos} + \% \text{ (m/m) finos}) \quad (\text{equação 26})$$

sendo:

% (m/m) humidade – humidade da toma da amostra, expressa em percentagem mássica

% (m/m) grossos – teor de grossos na toma da amostra, expresso em percentagem mássica

% (m/m) finos – teor de finos na toma da amostra, expresso em percentagem mássica

% (m/m) carbonatos – teor de carbonatos na toma da amostra, expresso em percentagem mássica

$m_{\text{água}}$ – massa de água na toma da amostra ($m_{\text{inicial}} - m_{\text{seca}}$)

m_{inicial} – massa inicial de toma da amostra

m_{seca} – massa da toma da amostra depois de ir à estufa

m_{grossos} – massa de grossos na toma da amostra

m_{finos} – massa de finos na toma da amostra

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

Humidade:

Toma A	$\frac{0,0158}{2,0039} \times 100 = 0,79 \%$	média: 0,74 %
Toma B	$\frac{0,0139}{2,0011} \times 100 = 0,69 \%$	

Teor de grossos

Toma A	$\frac{1,1603}{1,9881} \times 100 = 58,36 \%$	média: 58,74 %
Toma B	$\frac{1,1748}{1,9872} \times 100 = 59,12 \%$	

Teor de finos

Toma A	$\frac{0,1971}{1,9881} \times 100 = 9,91 \%$	média: 9,15 %
Toma B	$\frac{0,1666}{1,9872} \times 100 = 8,38 \%$	

Teor de carbonatos

Toma A	$100 - (58,36 + 9,91) = 31,73 \%$	média: 32,11 %
Toma B	$100 - (59,12 + 8,38) = 32,50 \%$	

Traços das argamassas

A partir da composição das argamassas determinou-se o traço mássico actual destas. O traço de uma argamassa é dado pelo quociente entre agregados e ligante, exprimindo-se na forma 1:n, sendo n o quociente agregados/ligante atrás referido.

Traço mássico actual

O traço mássico actual foi calculado admitindo carbonatação total do ligante e que os agregados são os grossos e finos (já que os resultados da difracção de raios X mostram que a sua composição é muito semelhante).

Assim, a partir da relação expressa na equação 27 [56, 86] calculou-se o traço mássico actual.

$$\text{Traço mássico actual} = \frac{\% \text{ (m/m) agregados}}{\% \text{ (m/m) carbonatos}} \quad (\text{equação 27})$$

sendo:

% (m/m) agregados – teor de agregados na amostra, expresso em percentagem mássica
(% (m/m) grossos + % (m/m) finos)

% (m/m) grossos – teor de grossos na amostra, expresso em percentagem mássica

% (m/m) finos – teor de finos na amostra, expresso em percentagem mássica

% (m/m) carbonatos – teor de carbonatos na amostra, expresso em percentagem mássica

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

$$\frac{58,74 + 9,15}{32,11} = 2,1 \quad \rightarrow \quad \text{Traço mássico actual} = 1:2,1$$

Traço mássico original

Para calcular o traço mássico original considerou-se que a cal utilizada na preparação da argamassa era composta na totalidade por hidróxido de cálcio. Nessas condições todo o carbonato de cálcio actualmente existente se pode relacionar com o hidróxido de cálcio inicial, através da estequiometria da respectiva reacção de carbonatação (equação 5), que é de 1:1.

Sendo o traço mássico original dado pela relação agregados/cal na argamassa original e a massa de cal– Ca(OH)_2 existente no início possível de determinar pela estequiometria da equação 5, o traço mássico original será calculado pela equação 28 [56, 101]. Atendendo ao quociente das massas molares, é possível relacionar o traço mássico original com o traço mássico actual (equação 29).

$$\text{Traço mássico original} = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{Ca(OH)}_2)} \times \frac{\% \text{ (m/m) agregados}}{\% \text{ (m/m) carbonatos}} \quad (\text{equação 28})$$

$$\text{Traço mássico original} = 1,351 \times \text{Traço mássico actual} \quad (\text{equação 29})$$

sendo:

$M(\text{CaCO}_3)$ – massa molar do carbonato de cálcio: $100,087 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$M(\text{Ca(OH)}_2)$ – massa molar do hidróxido de cálcio: $74,093 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

% (m/m) agregados – teor de agregados na amostra, expresso em percentagem mássica
(% (m/m) grossos + % (m/m) finos)

% (m/m) carbonatos – teor de carbonatos na amostra, expresso em percentagem mássica

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

$$\frac{100,087}{74,093} \times \frac{58,74 + 9,15}{32,11} = 2,9 \quad \rightarrow \quad \text{Traço mássico original} = 1:2,9$$

ou em alternativa

$$1,351 \times 2,1 = 2,9 \quad \rightarrow \quad \text{Traço mássico original} = 1:2,9$$

Traço volumétrico original

O traço volumétrico original indica a relação, em volume, entre agregados e ligante que foi utilizada a quando da preparação da argamassa. Sabida a relação inicial em massa (traço mássico original) recorre-se à massa volúmica aparente (baridade) para se chegar ao volume correspondente de cada constituinte e, com base nele, estimar o traço volumétrico original. O uso da baridade justifica-se pelo facto de os materiais serem “medidos” enchendo recipientes, o que significa que no volume de uma dada medida estão incluídos os espaços e, por consequência, o ar entre partículas.

O traço volumétrico original pode ser estimado pela expressão indicada na equação 30 [56].

$$\text{Traço volumétrico original} = \frac{b(\text{ligante})}{b(\text{agregados})} \times \text{traço mássico original} \quad (\text{equação 30})$$

sendo:

$b(\text{ligante})$ – massa volúmica aparente do ligante

$b(\text{agregados})$ – massa volúmica aparente dos agregados

No cálculo do traço volumétrico original, considerou-se que o ligante era cal apagada e os agregados fundamentalmente areia, razão pela qual se utilizaram as massas volúmicas aparentes destes materiais, admitindo-se valores médios habituais.

- massa volúmica aparente da cal: $0,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [3]
- massa volúmica aparente da areia: $1,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [54]

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

$$\frac{0,7}{1,4} \times 2,9 = 1,5 \quad \rightarrow \quad \text{Traço volumétrico original} = 1:1,5$$

Anexo V – Difractogramas das argamassas analisadas

Nas figuras 79 a 87 apresentam-se para cada uma das amostras analisadas os difractogramas obtidos para as fracções global, de grossos e de finos. A legenda utilizada é:

C – calcite (CaCO_3)

F – feldspatos (albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e/ou anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e/ou ortóclase (KAlSi_3O_8))

I – Ilite ($\text{KAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{12}$)

M – moscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)

Q – quartzo (SiO_2)

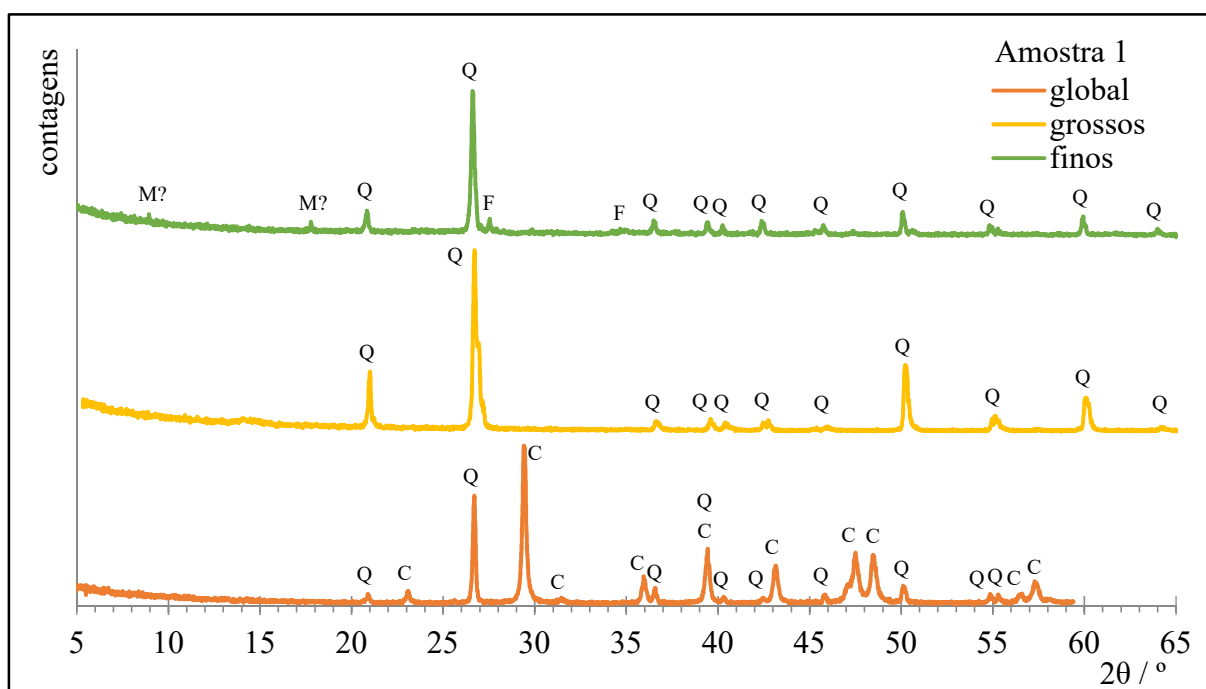


Figura 79 – Difractogramas da amostra 1

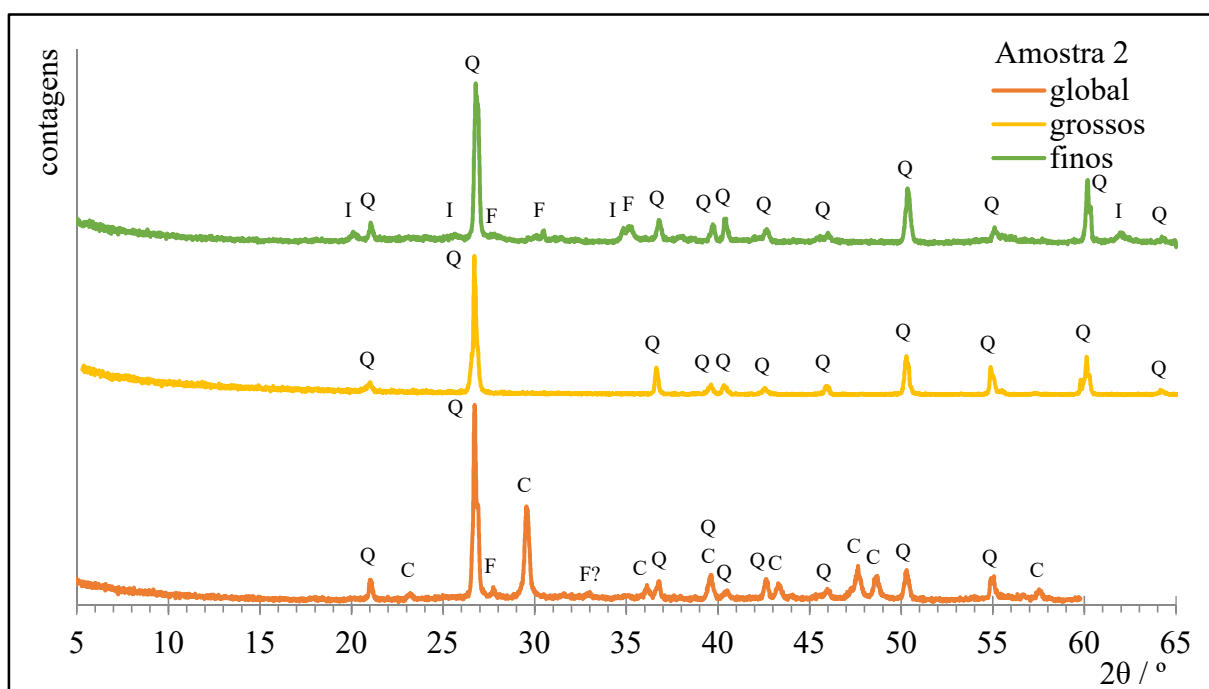


Figura 80 – Difractogramas da amostra 2

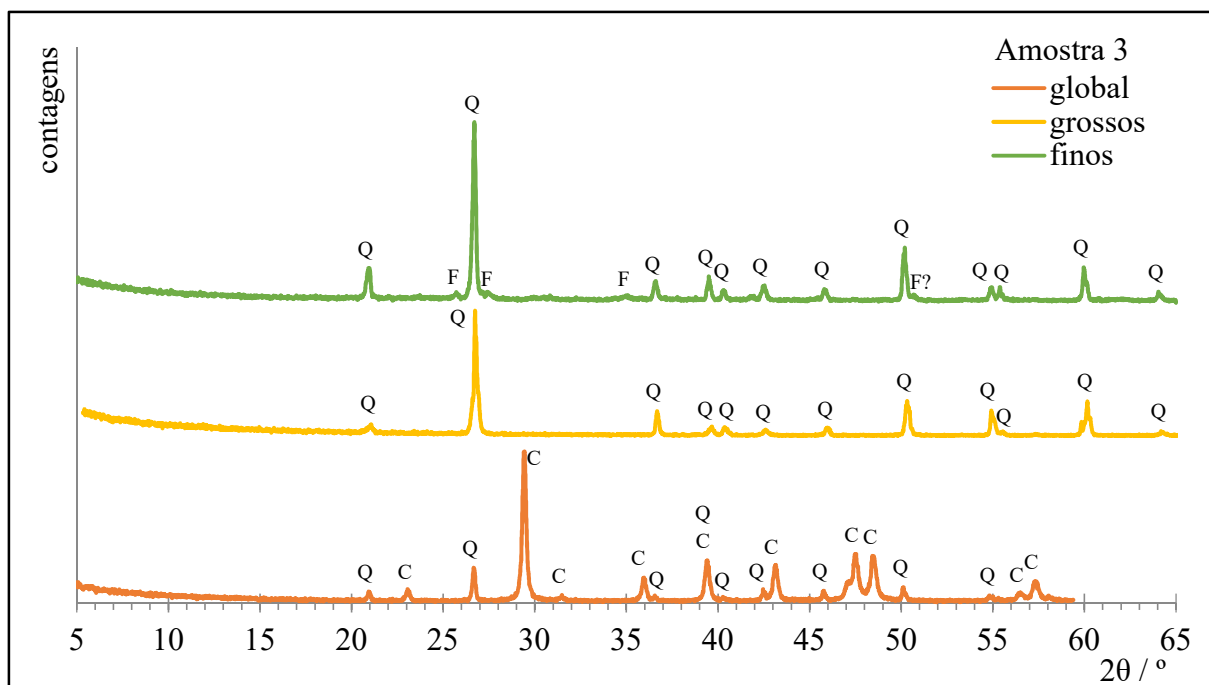


Figura 81 – Difractogramas da amostra 3

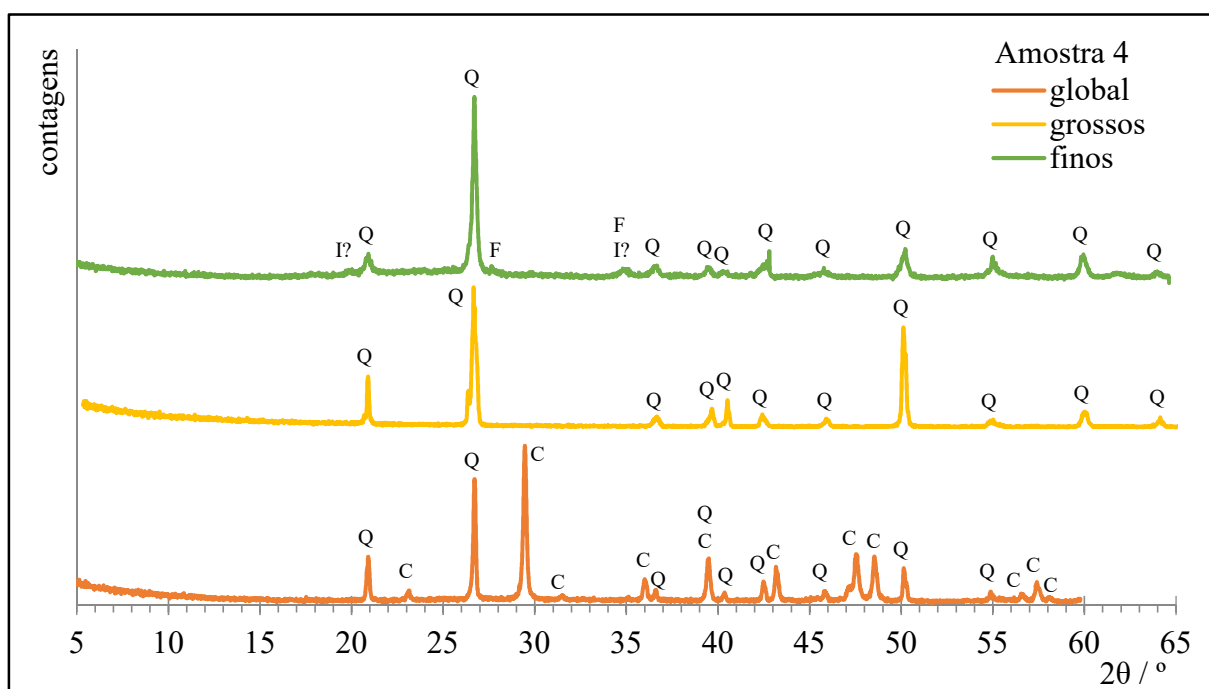


Figura 82 – Difractogramas da amostra 4

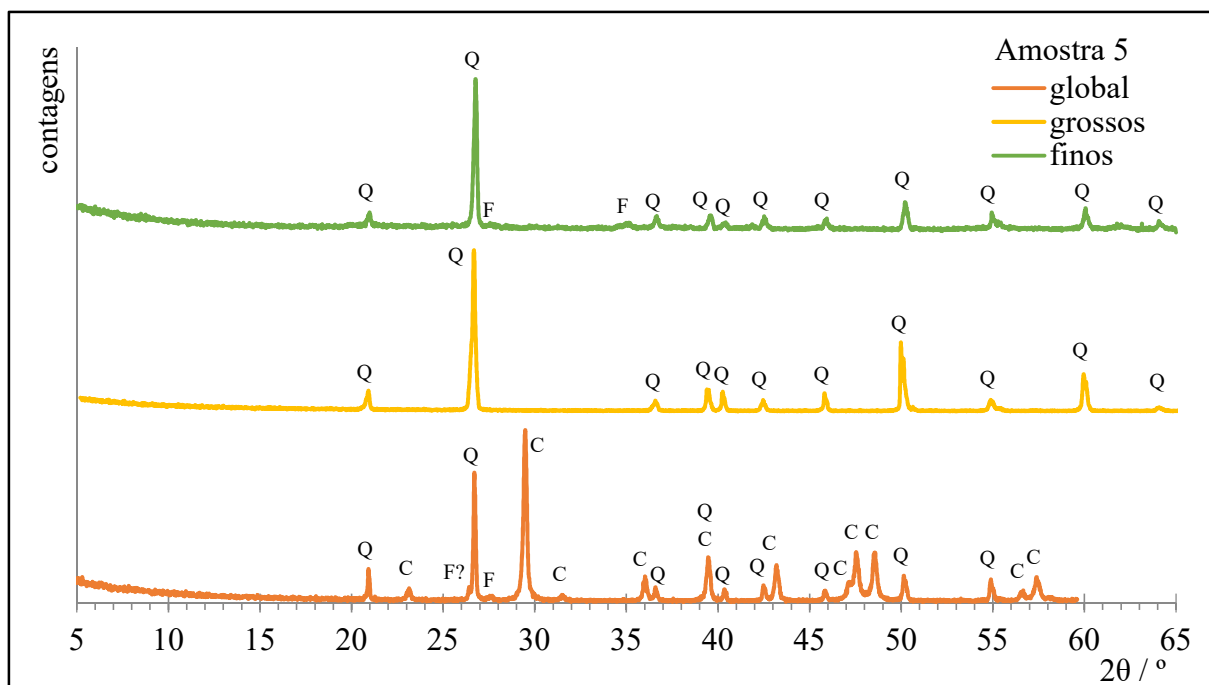


Figura 83 – Difractogramas da amostra 5

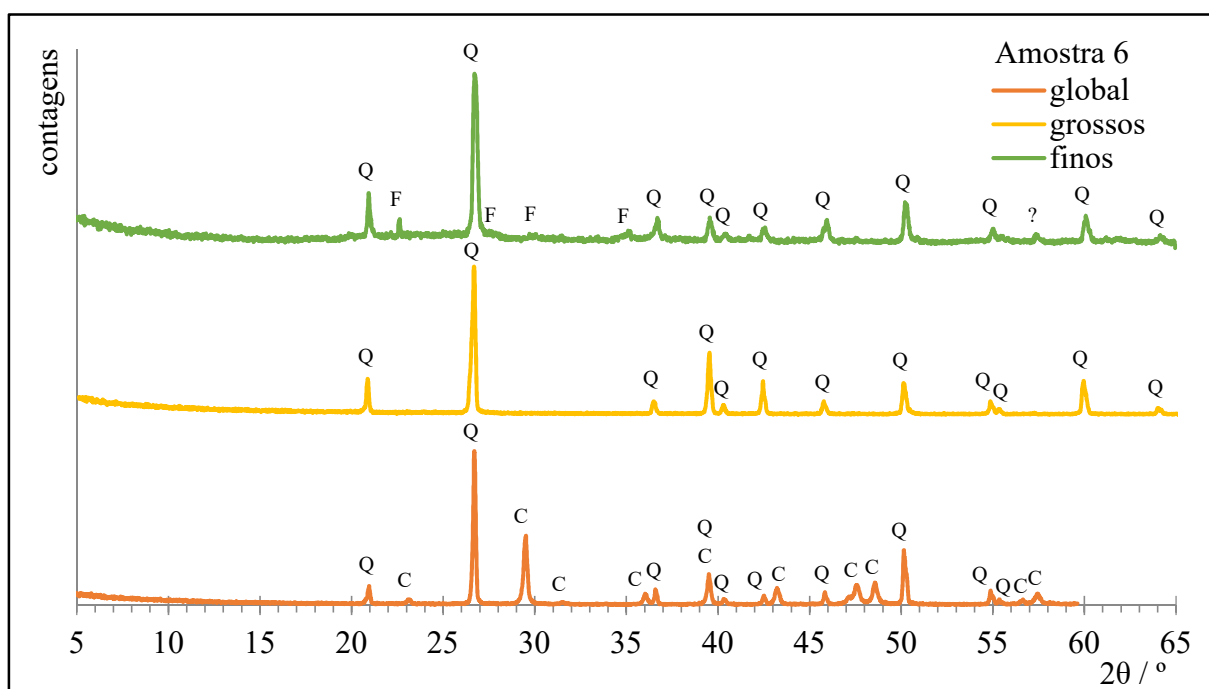


Figura 84 – Difractogramas da amostra 6

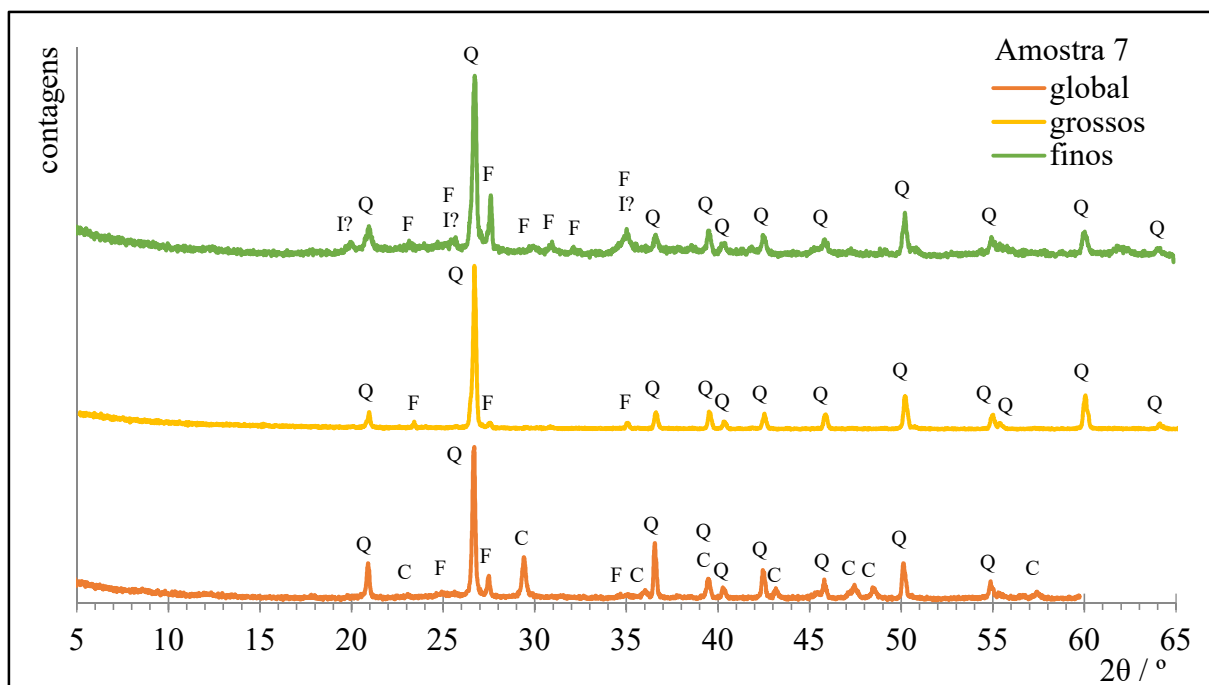


Figura 85 – Difractogramas da amostra 7

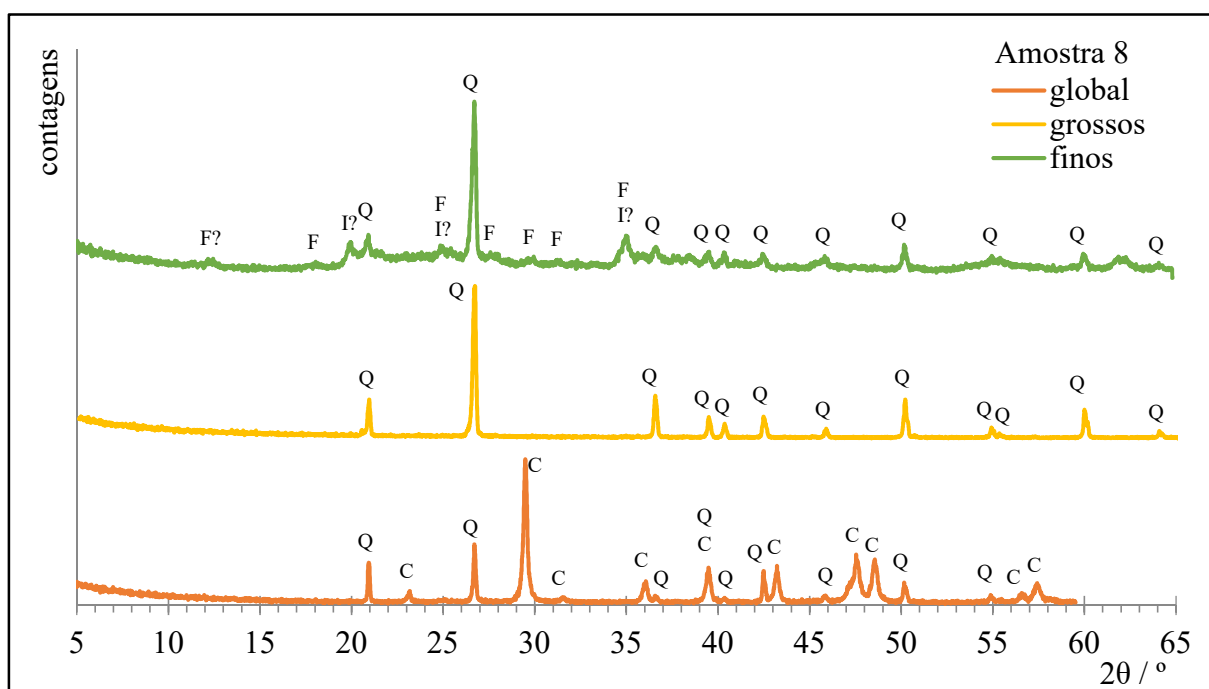


Figura 86 – Difractogramas da amostra 8

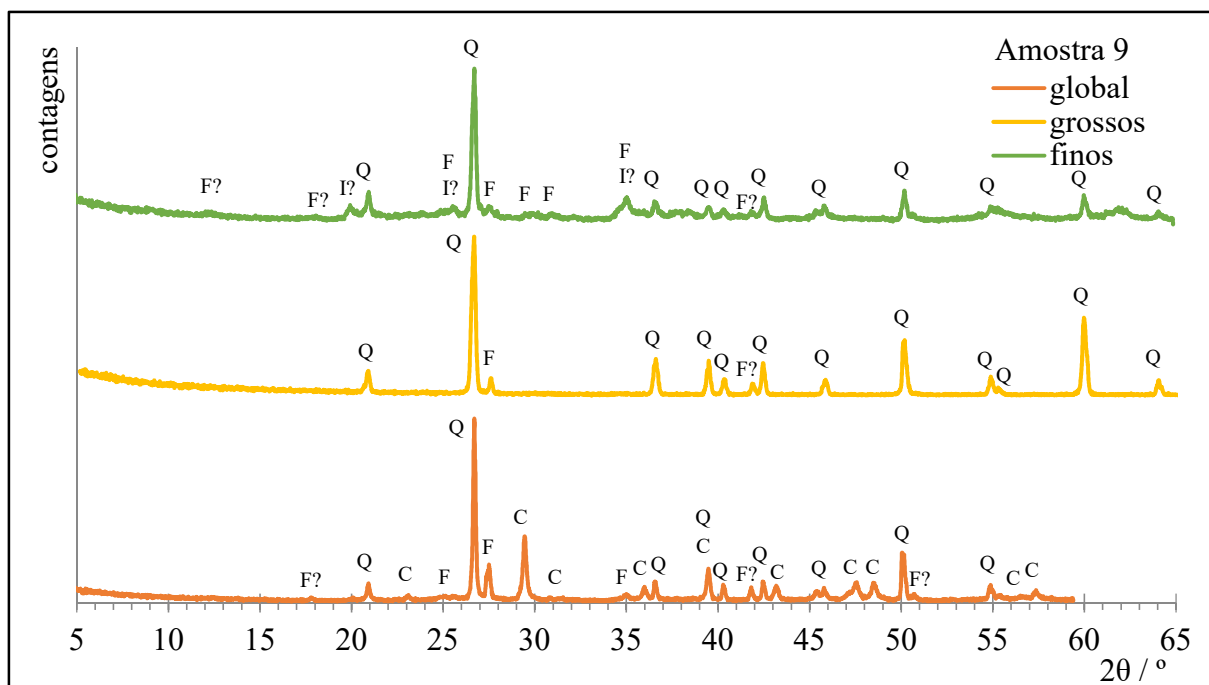


Figura 87 – Difractogramas da amostra 9

Anexo VI – Termogramas das argamassas analisadas

Nas figuras 88 a 96 apresentam-se os termogramas obtidos para a fracção global de cada uma das amostras analisadas, onde:

TG – variação da massa da toma

HF – variação da entalpia

DTG – 1ª derivada da curva TG

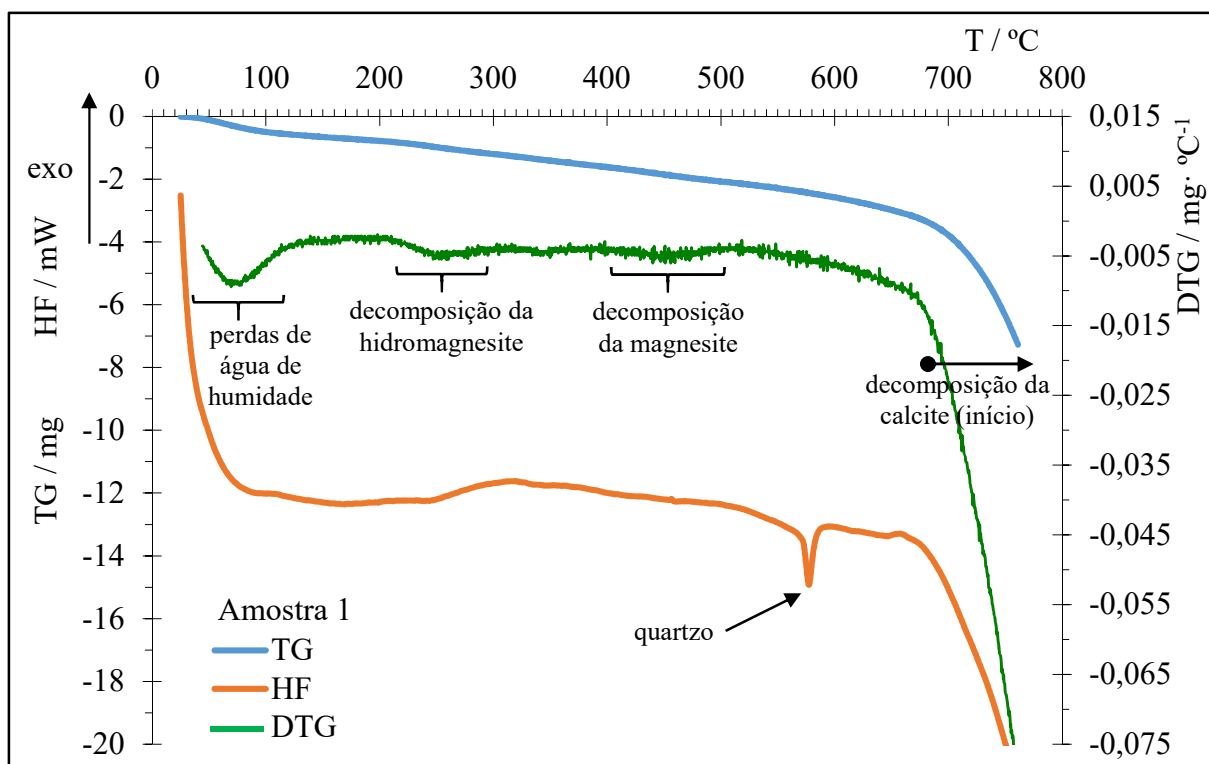


Figura 88 – Termograma da amostra 1 (fracção global)

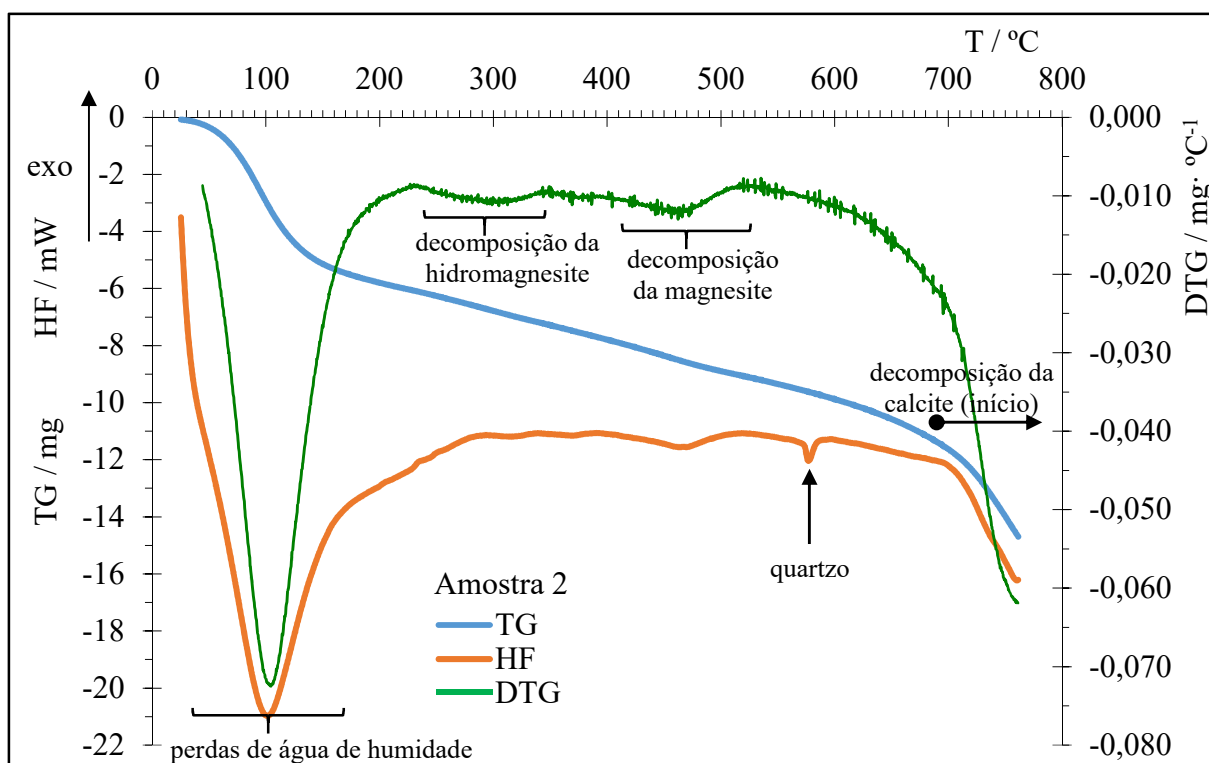


Figura 89 – Termograma da amostra 2 (fracção global)

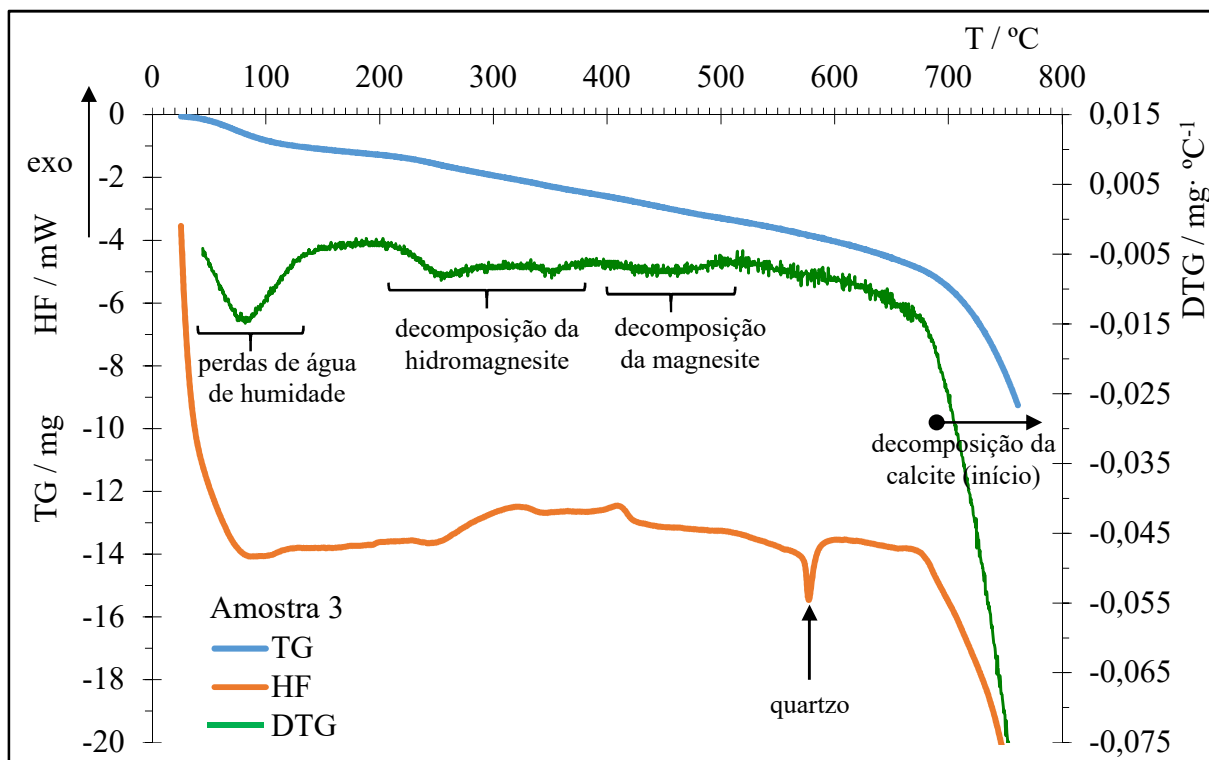


Figura 90 – Termograma da amostra 3 (fracção global)

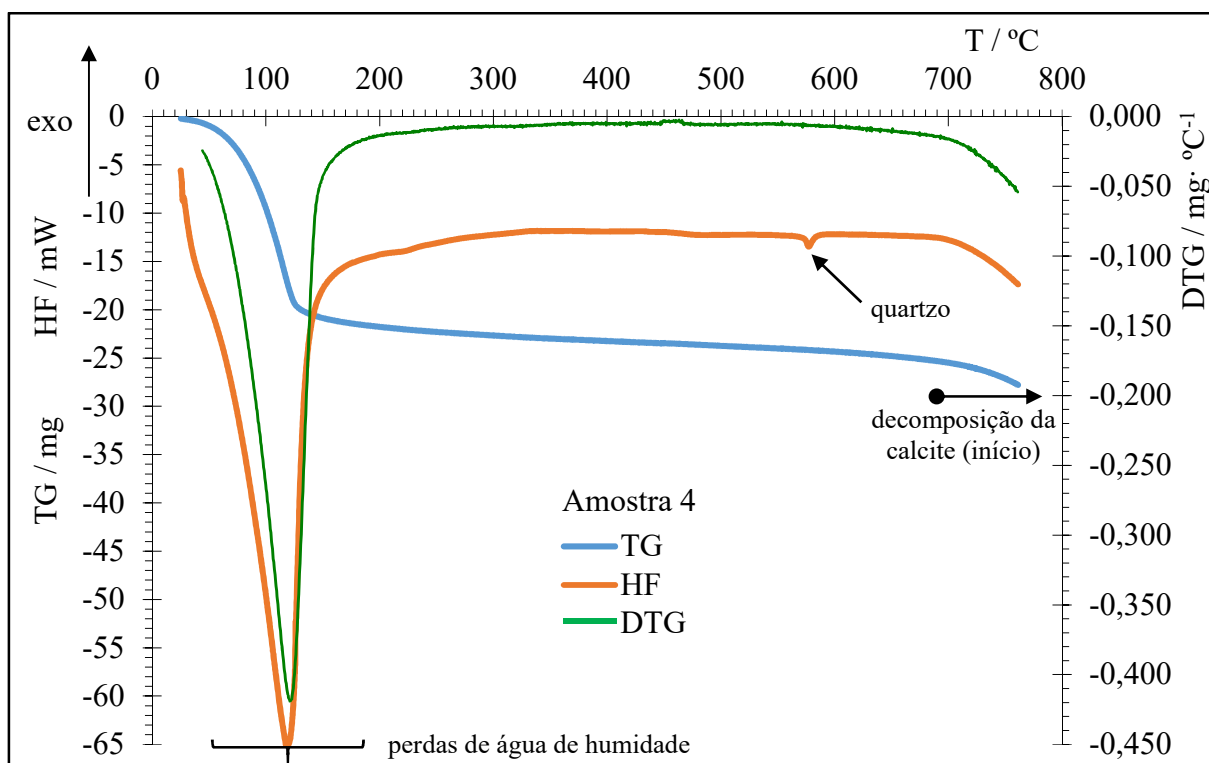


Figura 91 – Termograma da amostra 4 (fracção global)

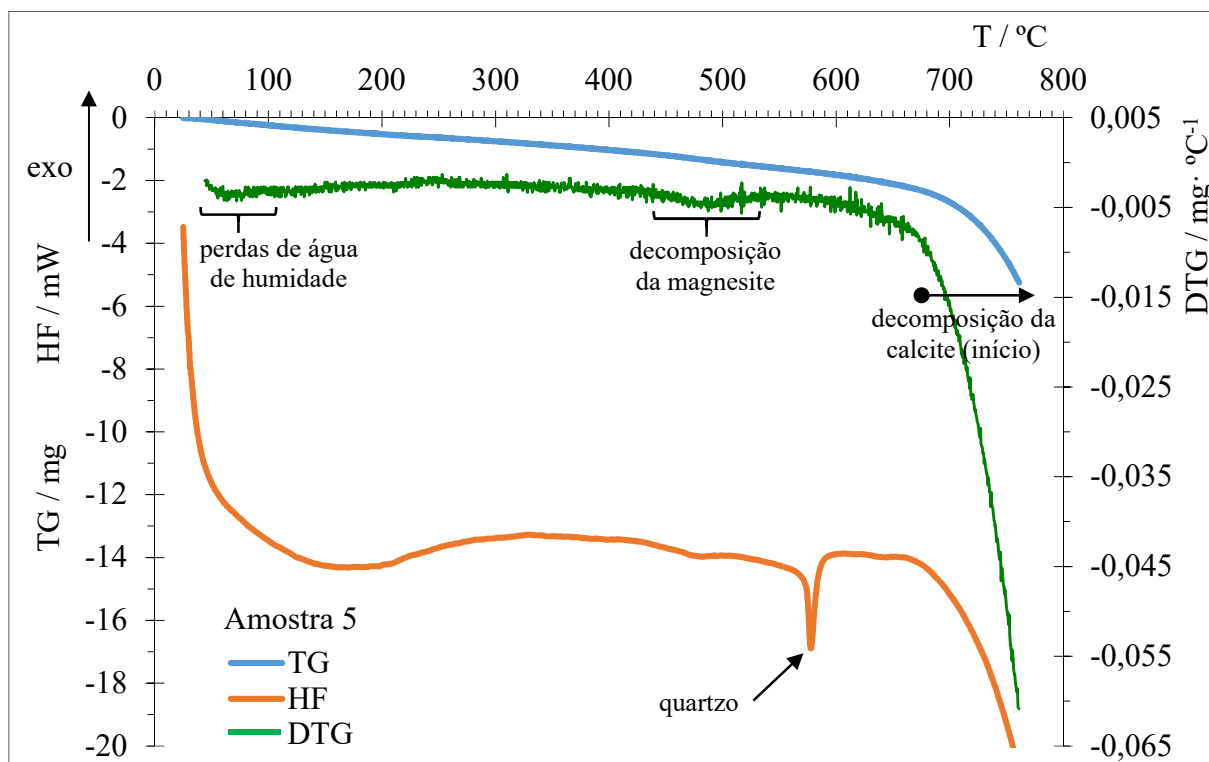


Figura 92 – Termograma da amostra 5 (fracção global)

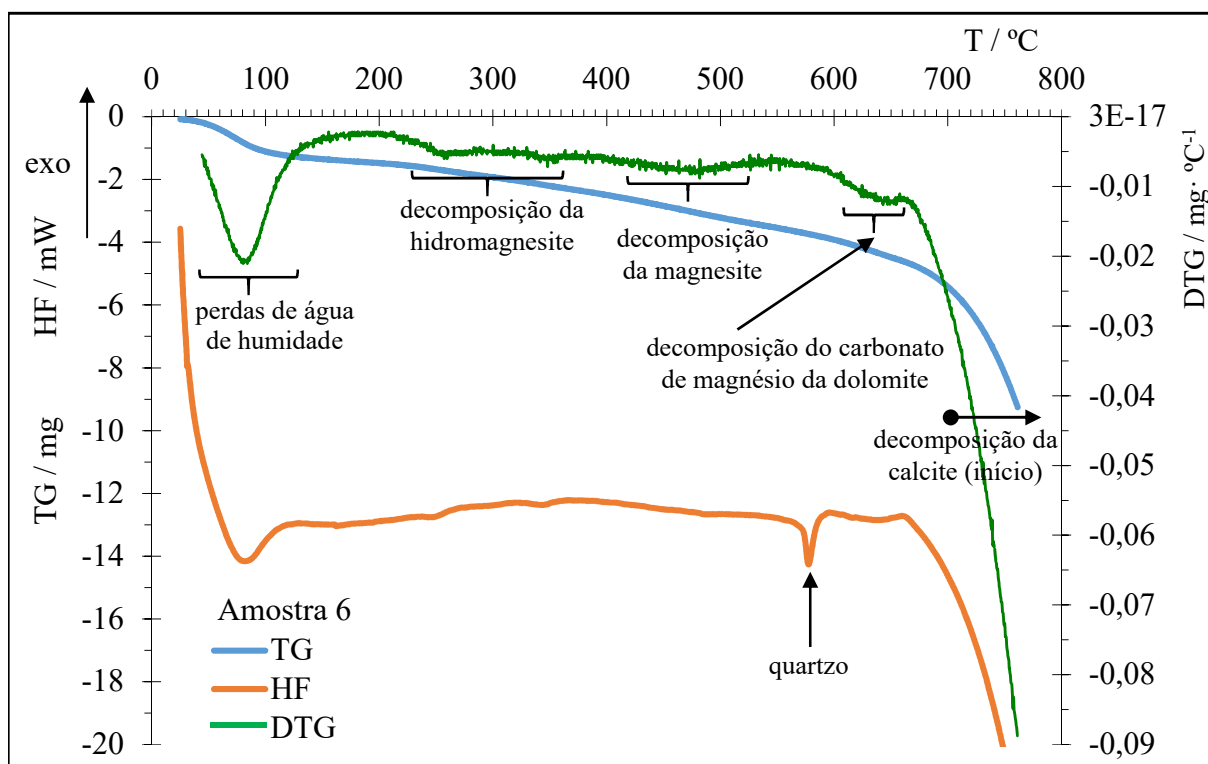


Figura 93 – Termograma da amostra 6 (fracção global)

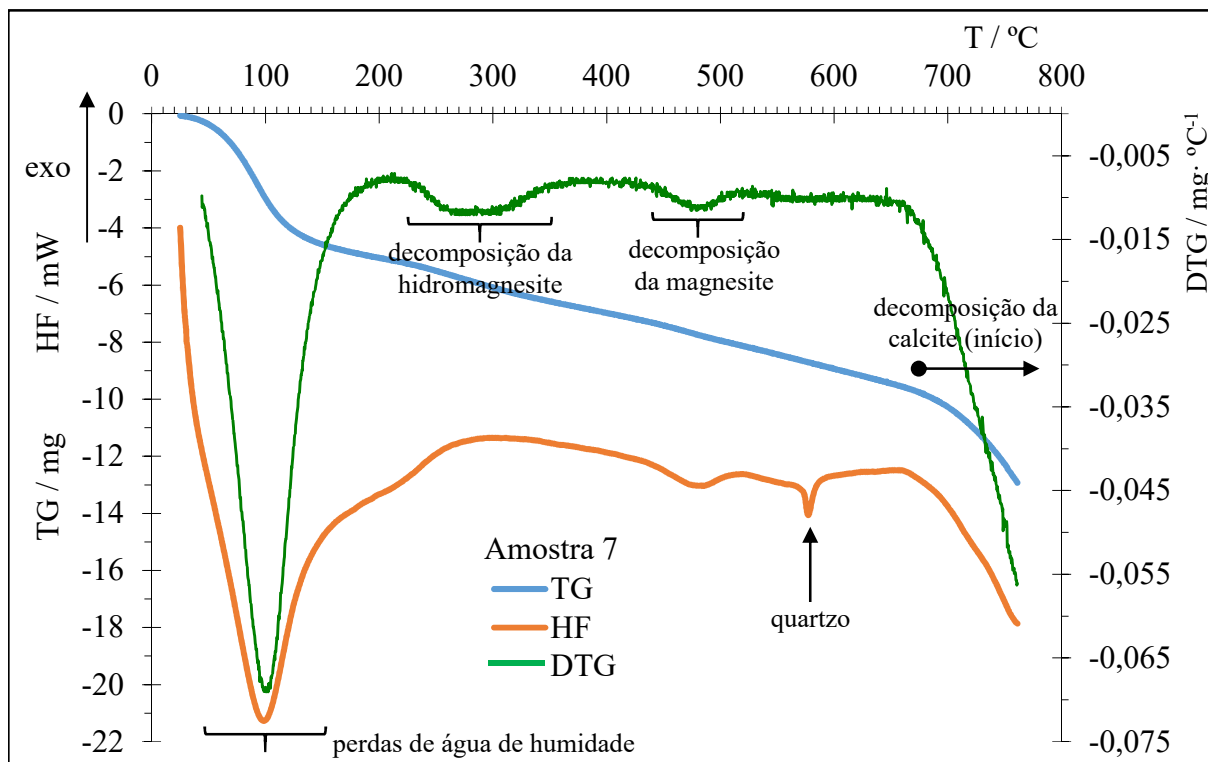


Figura 94 – Termograma da amostra 7 (fracção global)

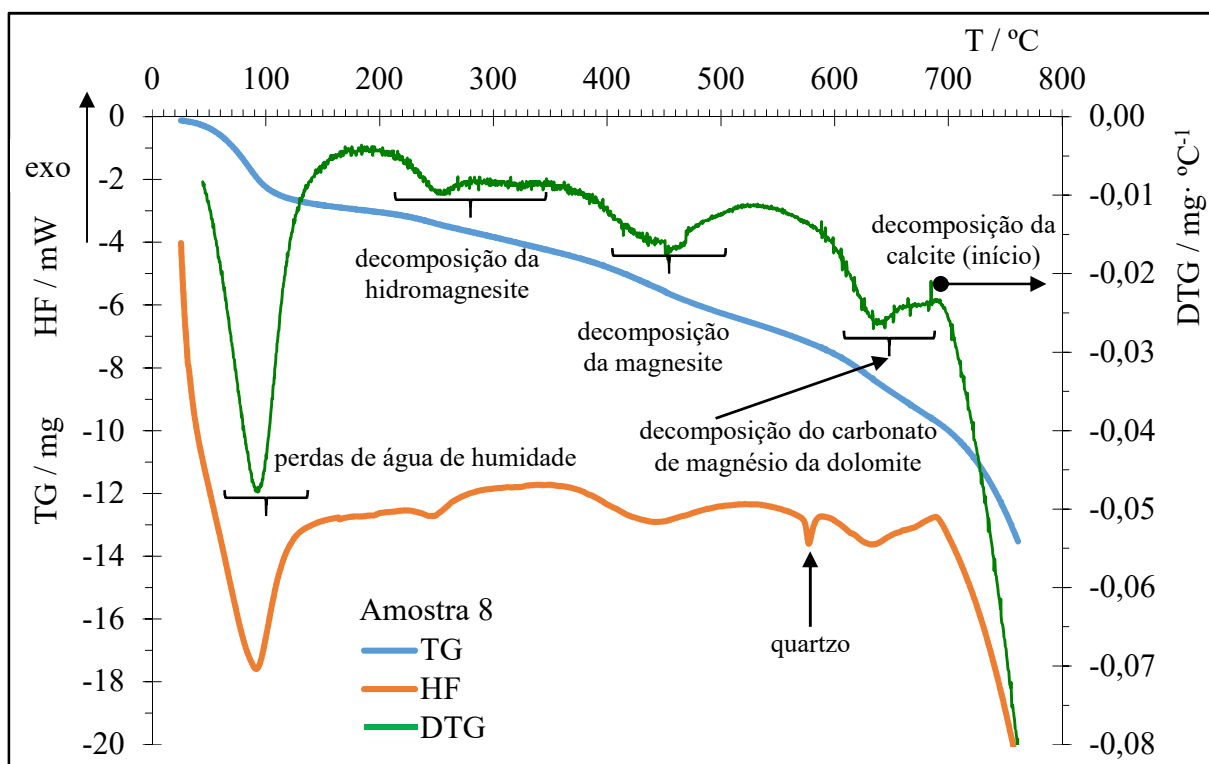


Figura 95 – Termograma da amostra 8 (fracção global)

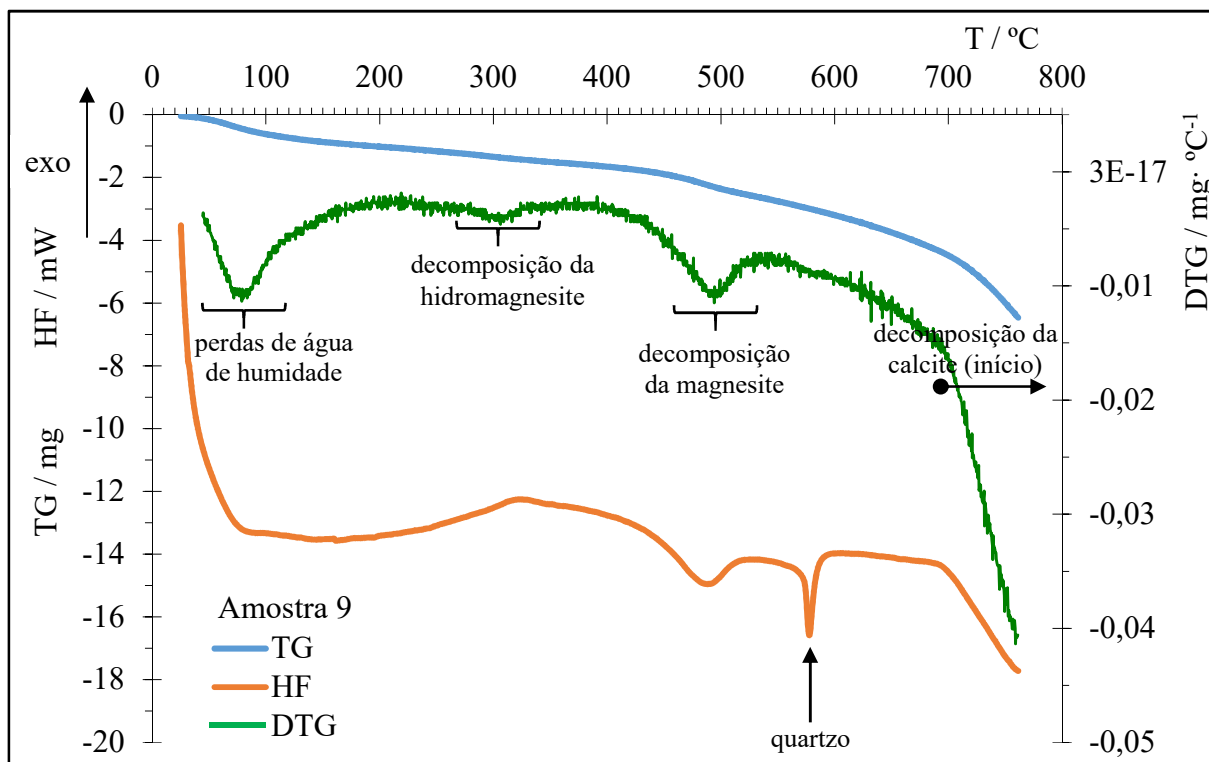


Figura 96 – Termograma da amostra 9 (fracção global)

Anexo VII – Cálculo da humidade, dos teores dos compostos de magnésio e da hidraulicidade das argamassas com base nos resultados da análise térmica

Cálculo da humidade

A humidade é calculada pelo quociente entre a massa perdida abaixo dos 120 °C (perdas de água de humidade) e a massa total da amostra (equação 31).

$$\% \text{ (m/m) humidade} = \frac{m_{25-120\text{ °C}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (\text{equação 31})$$

sendo:

% (m/m) humidade – humidade da amostra, expressa em percentagem mássica

$m_{25-120\text{ °C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 25 – 120 °C

m_{inicial} – massa inicial de toma da amostra

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

$$\frac{0,57}{79,50} \times 100 = 0,72 \%$$

Teor em compostos de magnésio nas argamassas

Hidromagnesite ($4 \text{ MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$)

A partir da perda de massa verificada no intervalo de temperatura 200 – 400 °C, correspondente à água libertada na reacção de decomposição da hidromagnesite (equação 15) e tendo em conta a estequiometria é possível calcular a massa deste composto na toma (equação 32) e a partir daí o seu teor na amostra, em base seca (equação 33).

$$m_{\text{HM}} = m_{200-400\text{ °C}} \times \frac{M(\text{HM})}{5 \times M(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{equação 32})$$

$$\% \text{ (m/m) HM} = \frac{m_{\text{HM}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{equação 33})$$

sendo:

m_{HM} – massa de hidromagnesite na toma da amostra

$m_{200-400\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 200 – 400 °C

$M(HM)$ – massa molar da hidromagnesite: $467,636\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$M(H_2O)$ – massa molar da água: $18,015\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

% (m/m) HM – teor em hidromagnesite na amostra, expresso em percentagem mássica

m_{seca} – massa da toma da amostra sem humidade ($m_{inicial} - m_{25-120\text{ }^{\circ}\text{C}}$)

$m_{inicial}$ – massa inicial de toma da amostra

$m_{25-120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 25 – 120 °C

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

$$m_{HM} = 0,30 \times \frac{467,636}{5 \times 18,015} = 1,56\text{ mg}$$

$$\% (m/m) HM = \frac{1,56}{79,50 - 0,57} \times 100 = 1,97\%$$

Magnesite ($MgCO_3$)

A massa de magnesite presente inicialmente na toma é calculável por diferença entre a massa total de magnesite detectada (obtida com base na estequiometria da equação 16, a partir da perda de massa verificada no intervalo de temperatura 400 – 500 °C, correspondente à libertação de dióxido de carbono) e a formada a durante a decomposição da hidromagnesite (calculada através da estequiometria da equação 15, usando a massa perdida no intervalo de temperatura 200 – 400 °C, resultante da libertação de água), que ocorreu anteriormente, a temperaturas inferiores.

O cálculo da massa de magnesite total que foi decomposta é, assim, dada pela equação 34 e a massa de magnetite resultante da decomposição da hidromagnesite pela equação 35. Uma vez conhecida a massa de magnesite que existia realmente na toma (equação 36), calcula-se o seu teor na amostra, em base seca (equação 37).

Quando a massa total de magnesite é igual à formada da decomposição da hidromagnesite, podemos concluir que inicialmente não havia magnesite, tendo-se detectado apenas a que se formou durante a termólise da amostra.

$$m_{Mt} = m_{400-500\text{ }^{\circ}\text{C}} \times \frac{M(\text{MgCO}_3)}{M(\text{CO}_2)} \quad (\text{equação 34})$$

$$m_{Mf} = m_{200-400\text{ }^{\circ}\text{C}} \times \frac{4 \times M(\text{MgCO}_3)}{5 \times M(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{equação 35})$$

$$m_M = m_{Mt} - m_{Mf} \quad (\text{equação 36})$$

$$\% (m/m) M = \frac{m_M}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{equação 37})$$

sendo:

m_{Mt} – massa de magnesite total decomposta na toma da amostra

m_{Mf} – massa de magnesite na toma da amostra formada na decomposição da hidromagnesite

m_M – massa de magnesite existente na toma da amostra

$m_{200-400\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 200 – 400 °C

$m_{400-500\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 400 – 500 °C

$M(\text{MgCO}_3)$ – massa molar da magnesite: 84,314 g·mol⁻¹

$M(\text{CO}_2)$ – massa molar do dióxido de carbono: 44,010 g·mol⁻¹

$M(\text{H}_2\text{O})$ – massa molar da água: 18,015 g·mol⁻¹

% (m/m) M – teor em magnesite na amostra, expresso em percentagem mássica

m_{seca} – massa da toma da amostra sem humidade ($m_{\text{inicial}} - m_{25-120\text{ }^{\circ}\text{C}}$)

m_{inicial} – massa inicial de toma da amostra

$m_{25-120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 25 – 120 °C

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 8, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas onde se considerou haver magnesite seguido o mesmo raciocínio.

$$m_{Mt} = 1,53 \times \frac{84,314}{44,010} = 2,93 \text{ mg}$$

$$m_{Mf} = 0,50 \times \frac{4 \times 84,314}{5 \times 18,015} = 1,87 \text{ mg}$$

$$m_M = 2,93 - 1,87 = 1,06 \text{ mg}$$

$$\% \text{ (m/m) M} = \frac{1,06}{69,96 - 2,60} \times 100 = 1,57 \%$$

Dolomite (CaMgCO₃)

A partir da perda de massa verificada no intervalo de temperatura 600 – 650 °C, correspondente ao dióxido de carbono libertado na reacção de decomposição do carbonato de magnésio da dolomite (equação 17) e tendo em conta a estequiometria é possível calcular a massa deste composto na toma (equação 38) e a partir daí o seu teor na amostra, em base seca (equação 39).

$$m_D = m_{600-650 \text{ °C}} \times \frac{M(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)}{M(\text{CO}_2)} \quad (\text{equação 38})$$

$$\% \text{ (m/m) D} = \frac{m_D}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{equação 39})$$

sendo:

m_D – massa de dolomite na toma da amostra

$m_{600-650 \text{ °C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 600 – 650 °C

$M(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$ – massa molar da dolomite: 184,401 g·mol⁻¹

$M(\text{CO}_2)$ – massa molar do dióxido de carbono: 44,010 g·mol⁻¹

$\% \text{ (m/m) D}$ – teor em dolomite na amostra, expresso em percentagem mássica

m_{seca} – massa da toma da amostra sem humidade ($m_{\text{inicial}} - m_{25-120 \text{ °C}}$)

m_{inicial} – massa inicial de toma da amostra

$m_{25-120 \text{ °C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 25 – 120 °C

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 6, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas onde se considerou haver dolomite seguido o mesmo raciocínio.

$$m_D = 0,72 \times \frac{184,401}{44,010} = 3,02 \text{ mg}$$

$$\% (m/m) D = \frac{3,02}{87,00 - 1,24} \times 100 = 3,52 \%$$

Hidraulicidade

A relação entre a perda de massa associada à desidroxilação dos aluminossilicatos (que se considerou ocorrer preferencialmente entre os 500 – 600 °C) e a massa seca da toma dá indicações acerca da hidraulicidade de uma argamassa. Considera-se uma argamassa hidráulica quando essa perda de massa corresponde mais de 3 % (m/m) da massa inicial da amostra seca.

O cálculo dessa relação é feito através da equação 40.

$$H = \frac{m_{500-600\text{ }^{\circ}\text{C}}}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{equação 40})$$

sendo:

H – “grau” de hidraulicidade da argamassa (% (m/m))

$m_{500-600\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 500 – 600 °C

m_{seca} – massa da toma da amostra sem humidade ($m_{\text{inicial}} - m_{25-120\text{ }^{\circ}\text{C}}$)

m_{inicial} – massa inicial de toma da amostra

$m_{25-120\text{ }^{\circ}\text{C}}$ – perda de massa da toma da amostra entre 25 – 120 °C

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

$$H = \frac{0,90}{79,50 - 0,57} \times 100 = 1,1 \% \quad \rightarrow \quad H < 3 \% \Rightarrow \text{argamassa não hidráulica (aérea)}$$

Anexo VIII – Resultados da análise química por espectrometria de absorção atômica e respectivos cálculos

Análise ao cálcio

Recta de calibração

Para dosear o cálcio por espectrometria de absorção atômica começou-se por obter a respectiva recta de calibração, determinando-se a absorvância de soluções padrão deste elemento, como se indica na tabela 24 e se representa graficamente na figura 97.

C_m padrão Ca $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Abs
0,00	0,01688
0,10	0,03119
0,20	0,04190
0,40	0,06345
0,50	0,07055

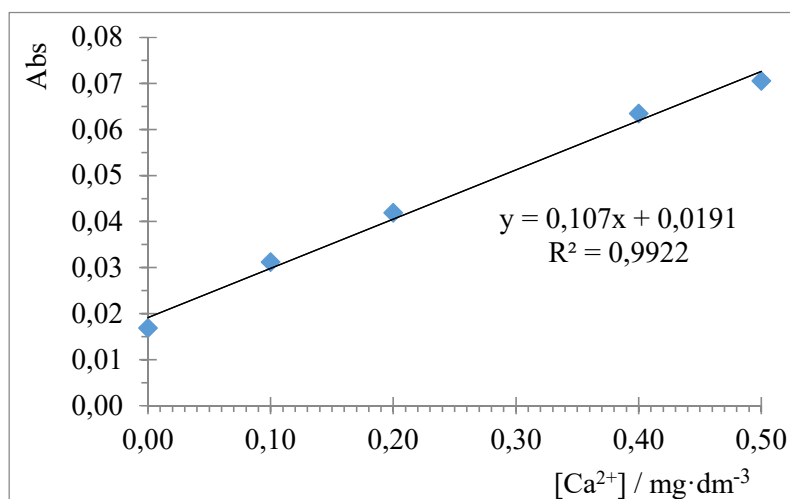


Tabela 24 – Absorvância das soluções padrão de cálcio

Figura 97 – Recta de calibração para o cálcio

C_m padrão Ca: concentração mássica das soluções padrão de cálcio

Resultados

Para cada amostra foram feitas duas tomas na análise química por via húmida e ao resíduo solúvel que se obteve de cada uma foram feitos três ensaios. Indicam-se a seguir, na tabela 25, os resultados obtidos.

Amostra		Absorvância			
		ensaio 1	ensaio 2	ensaio 3	média
1	A	0,03838	0,03420	0,04330	0,03863
	B	0,02822	0,03389	0,04080	0,03430
2	A	0,03380	0,02927	0,03040	0,03116
	B	0,02642	0,03393	0,03109	0,03048
3	A	0,04321	0,04766	0,04830	0,04639
	B	0,04058	0,04735	0,03738	0,04177
4	A	0,03014	0,02919	0,03259	0,03064
	B	0,02804	0,02470	0,03161	0,02812
5	A	0,03924	0,03823	0,04152	0,03966
	B	0,03797	0,04577	0,05157	0,04510
6	A	0,04701	0,04395	0,04086	0,04394
	B	0,04826	0,04117	0,03833	0,04259
7	A	0,02300	0,02875	0,03357	0,02844
	B	0,03040	0,02752	0,03238	0,03010
8	A	0,04931	0,04443	0,04251	0,04542
	B	0,04988	0,04381	0,04988	0,04786
9	A	0,02732	0,02620	0,02507	0,02620
	B	0,02758	0,02445	0,02688	0,02630

Tabela 25 – Resultados obtidos para o cálcio na análise química por espectrometria de absorção atômica às amostras das argamassas

Cálculos

Apresentam-se, a seguir, a título de exemplo, os cálculos efectuados para a amostra 1, tendo os cálculos efectuados para as restantes argamassas seguido o mesmo raciocínio.

Utilizando a equação da recta mais provável, obtida por regressão linear dos resultados das soluções padrão calculou-se, para cada toma, a sua concentração em cálcio.

$$\text{Toma A} \quad C = \frac{0,03838 - 0,0191}{0,107} = 0,1824 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Toma B} \quad C = \frac{0,02822 - 0,0191}{0,107} = 0,1419 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Como a solução analisada foi diluída 1:25000, relativamente à solução recolhida na análise química por via húmida ($V = 50,0 \text{ cm}^3$), a concentração desta última será:

$$\text{Toma A} \quad C = \frac{0,1824 \times 25000}{1000} = 4,5588 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{Toma B} \quad C = \frac{0,1419 \times 25000}{1000} = 3,5485 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

e, consequentemente, a massa de cálcio nas tomas da amostra virá:

$$\text{Toma A} \quad m(\text{Ca}) = 4,5588 \times 0,05 = 0,2279 \text{ g}$$

$$\text{Toma B} \quad m(\text{Ca}) = 3,5485 \times 0,05 = 0,1774 \text{ g}$$

que corresponde à massa de CaCO_3 :

$$\text{Toma A} \quad m(\text{CaCO}_3) = \frac{0,2279 \times M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{Ca})} = 0,5690 \text{ g}$$

$$\text{Toma B} \quad m(\text{CaCO}_3) = \frac{0,1774 \times M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{Ca})} = 0,4429 \text{ g}$$

$M(\text{CaCO}_3)$ – massa molar do carbonato de cálcio: $100,087 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$M(\text{Ca})$ – massa molar do cálcio: $40,078 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Para determinar o teor em CaCO_3 na argamassa utiliza-se a equação 41:

$$\% \text{ (m/m) } \text{CaCO}_3 = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{m_{\text{seca}}} \times 100 \quad (\text{equação 41})$$

sendo:

$\% \text{ (m/m) } \text{CaCO}_3$ – teor de CaCO_3 na toma da amostra, expresso em percentagem mássica

$m(\text{CaCO}_3)$ – massa de CaCO_3 na toma da amostra

m_{seca} – massa da toma da amostra depois de ir à estufa (obtida na AQVH)

Toma A	$\frac{0,5690}{1,9881} \times 100 = 28,62 \%$	
		média: 25,45 %
Toma B	$\frac{0,4429}{1,9872} \times 100 = 22,29 \%$	

A percentagem de carbonato de cálcio no total de carbonatos (podendo considerar-se, por aproximação, que corresponde ao teor no ligante) é calculado pela equação 42:

$$\% \text{ (m/m) CaCO}_3 \text{ (lig)} = \frac{\% \text{ (m/m) CaCO}_3}{\% \text{ (m/m) CaCO}_3 + \% \text{ (m/m) MgCO}_3} \times 100 \quad (\text{equação 42})$$

sendo:

% (m/m) CaCO₃ (lig) – teor de CaCO₃ no ligante, expresso em percentagem mássica

% (m/m) CaCO₃ – teor de CaCO₃ na amostra, expresso em percentagem mássica

% (m/m) MgCO₃ – teor de MgCO₃ na amostra, expresso em percentagem mássica

$$\% \text{ (m/m) CaCO}_3 \text{ (lig)} = \frac{25,45}{25,45 + 1,92} \times 100 = 93,00 \%$$

O cálculo dos traços é feito de forma semelhante à apresentada no Anexo IV para os resultados da análise química por via húmida, mas com algumas alterações de pormenor, como é o caso do cálculo do teor dos agregados e a contabilização do teor em carbonato de magnésio.

O traço mássico actual é calculado através da equação 27:

$$\text{Traço mássico actual} = \frac{\% \text{ (m/m) agregados}}{\% \text{ (m/m) carbonatos}} \quad (\text{equação 27})$$

sendo:

% (m/m) agregados – teor de agregados na amostra, expresso em percentagem mássica
(100 – % (m/m) carbonatos)

% (m/m) carbonatos – teor de carbonatos na amostra, expresso em percentagem mássica
(% (m/m) CaCO₃ + % (m/m) MgCO₃)

$$\frac{100 - (24,45 + 1,92)}{24,45 + 1,92} = 2,7 \quad \rightarrow \quad \text{Traço mássico actual} = 1:2,7$$

Para calcular o traço mássico original utiliza-se a equação 43:

$$\text{TMO} = \frac{\% \text{ (m/m) agregados}}{\% \text{ (m/m) CaCO}_3 \times \frac{M(\text{Ca(OH)}_2)}{M(\text{CaCO}_3)} + \% \text{ (m/m) MgCO}_3 \times \frac{M(\text{Mg(OH)}_2)}{M(\text{MgCO}_3)}} \quad (\text{equação 43})$$

sendo:

TMO – Traço mássico original

% (m/m) agregados – teor de agregados na amostra, expresso em percentagem mássica
(100 – (% (m/m) CaCO₃ + % (m/m) MgCO₃))

% (m/m) CaCO₃ – teor de CaCO₃ na amostra, expresso em percentagem mássica

% (m/m) MgCO₃ – teor de MgCO₃ na amostra, expresso em percentagem mássica

M(Ca(OH)₂) – massa molar do hidróxido de cálcio: 74,093 g·mol⁻¹

M(CaCO₃) – massa molar do carbonato de cálcio: 100,087 g·mol⁻¹

M(Mg(OH)₂) – massa molar do hidróxido de magnésio: 58,320 g·mol⁻¹

M(MgCO₃) – massa molar do carbonato de magnésio: 84,314 g·mol⁻¹

$$\frac{100 - (25,45 + 1,92)}{25,45 \times \frac{74,093}{100,087} + 1,92 \times \frac{58,320}{84,314}} = 3,6 \quad \rightarrow \quad \text{Traço mássico original} = 1:3,6$$

Para calcular o traço volumétrico original recorre-se à equação 30:

$$\text{Traço volumétrico original} = \frac{b(\text{ligante})}{b(\text{agregados})} \times \text{traço mássico original} \quad (\text{equação 30})$$

sendo:

b(ligante) – massa volúmica aparente do ligante: 0,7 g·cm⁻³ [3]

b(agregados) – massa volúmica aparente dos agregados: 1,4 g·cm⁻³ [54]

$$\frac{0,7}{1,4} \times 3,6 = 1,8 \quad \rightarrow \quad \text{Traço volumétrico original} = 1:1,8$$

Análise ao magnésio

Recta de calibração

Para dosear o magnésio por espectrometria de absorção atómica começou-se por obter a respectiva recta de calibração, determinando-se a absorvância de soluções padrão deste elemento, como se indica na tabela 26 e se representa graficamente na figura 98.

C_m padrão Mg $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Abs
0,00	0,00594
0,05	0,02392
0,10	0,04211
0,20	0,07481
0,25	0,09422

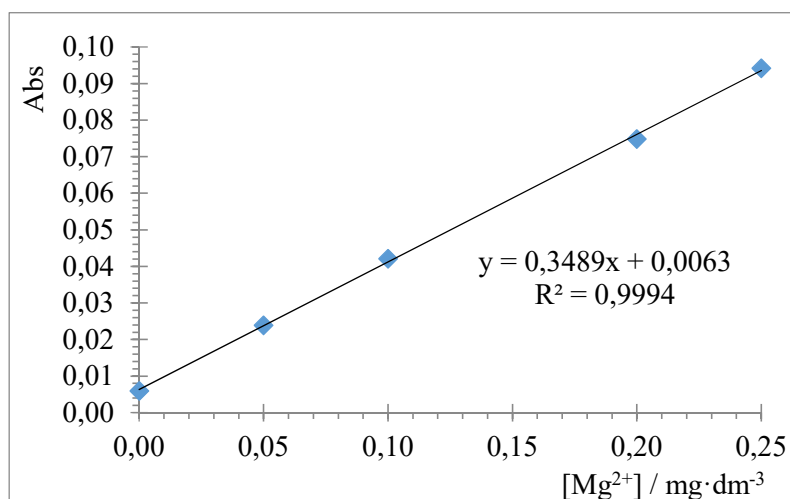


Tabela 26 – Absorvância das soluções padrão de magnésio

Figura 98 – Recta de calibração para o magnésio

C_m padrão Mg: concentração mássica das soluções padrão de magnésio

Resultados

Para cada amostra foram feitas duas tomas na análise química por via húmida e ao resíduo solúvel que se obteve de cada uma foram feitos dois ensaios. Indicam-se a seguir, na tabela 27, os resultados obtidos.

Amostra		Absorvância		
		ensaio 1	ensaio 2	média
1	A	0,02250	0,03434	0,02842
	B	0,04016	0,05096	0,04556
2	A	0,02514	0,03848	0,03181
	B	0,04037	0,05029	0,04533
3	A	0,03075	0,04344	0,03710
	B	0,03085	0,04123	0,03604
4	A	0,05439	0,06784	0,06112
	B	0,04707	0,05194	0,04951
5	A	0,02548	0,03584	0,03066
	B	0,03719	0,04754	0,04237
6	A	0,02630	0,03711	0,03171
	B	0,04947	0,05834	0,05391
7	A	0,03646	0,04720	0,04183
	B	0,03038	0,03110	0,03074
8	A	0,02703	0,03851	0,03277
	B	0,03030	0,04068	0,03549
9	A	0,02013	0,03038	0,02526
	B	0,02504	0,03442	0,02973

Tabela 27 – Resultados obtidos para o magnésio na análise química por espectrometria de absorção atómica às amostras das argamassas

Cálculos

Os cálculos para a determinação do teor de MgCO_3 nas argamassas e no ligante são análogos aos realizados para o cálcio, com algumas diferenças inerentes ao facto de se ter agora magnésio e o factor de diluição ter sido 2500.

Análise ao ferro

Recta de calibração

Para dosear o ferro por espectrometria de absorção atómica começou-se por obter a respectiva recta de calibração, determinando-se a absorvância de soluções padrão deste elemento, como se indica na tabela 28 e se representa graficamente na figura 99.

C_m padrão Fe $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Abs
0,00	0,00237
0,05	0,01518
1,50	0,04290
2,50	0,07375
5,00	0,13300

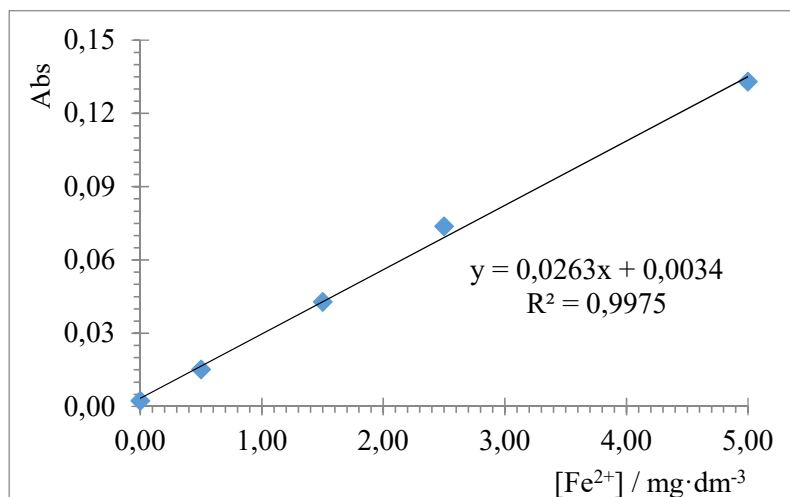


Tabela 28 – Absorvância das soluções padrão de ferro (II)

Figura 99 – Recta de calibração para o ferro (II)

C_m padrão Fe: concentração mássica das soluções padrão de ferro

Resultados

Para cada amostra foram feitas duas tomas na análise química por via húmida e ao resíduo solúvel que se obteve de cada uma foram feitos dois ensaios. Indicam-se a seguir, na tabela 29, os resultados obtidos.

Amostra		Absorvância		
		ensaio 1	ensaio 2	média
1	A	0,12210	0,11180	0,11695
	B	0,11960	0,11020	0,11490
2	A	0,27200	0,25020	0,26110
	B	0,27860	0,25700	0,26780
3	A	0,13960	0,12150	0,13055
	B	0,11920	0,10710	0,11315
4	A	0,24050	0,23290	0,23670
	B	0,24950	0,21740	0,23345
5	A	0,08014	0,06546	0,07280
	B	0,09385	0,08639	0,09012
6	A	0,12100	0,10030	0,11065
	B	0,13660	0,12480	0,13070
7	A	0,26950	0,23010	0,24980
	B	0,24710	0,22620	0,23665
8	A	0,15440	0,12840	0,14140
	B	0,13990	0,13480	0,13735
9	A	0,12130	0,10120	0,11125
	B	0,11730	0,09701	0,10716

Tabela 29 – Resultados obtidos para o ferro na análise química por espectrometria de absorção atómica às amostras das argamassas

Cálculos

Os cálculos para a determinação do teor de Fe_2O_3 nas argamassas são análogos aos realizados para o cálcio, com algumas diferenças inerentes ao facto de se ter agora ferro e o factor de diluição ter sido 25.

Anexo IX – Espectros de infravermelho das argamassas

Nas figuras 100 a 108 apresentam-se para cada uma das amostras analisadas os espectros de infravermelho obtidos para as fracções global, de grossos e de finos. A legenda utilizada é:

C – calcite (CaCO_3)

Q – quartzo (SiO_2)

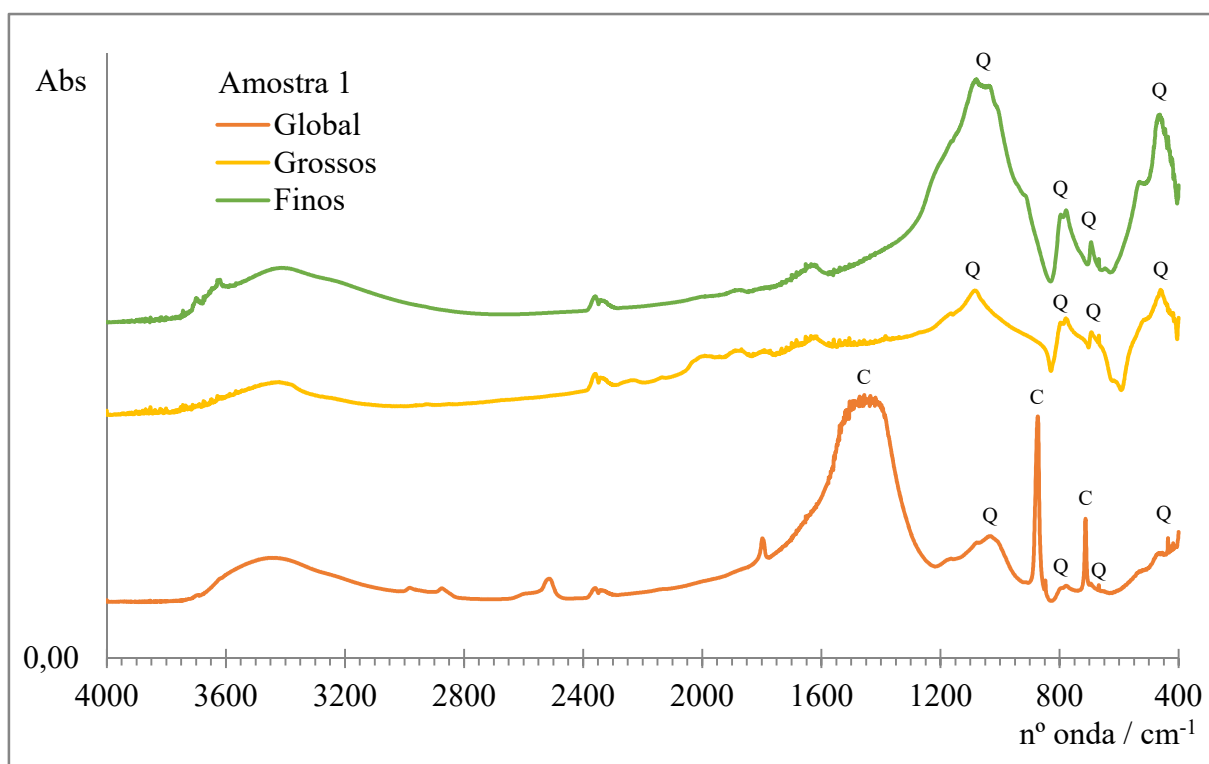


Figura 100 – Espectros FTIR da amostra 1

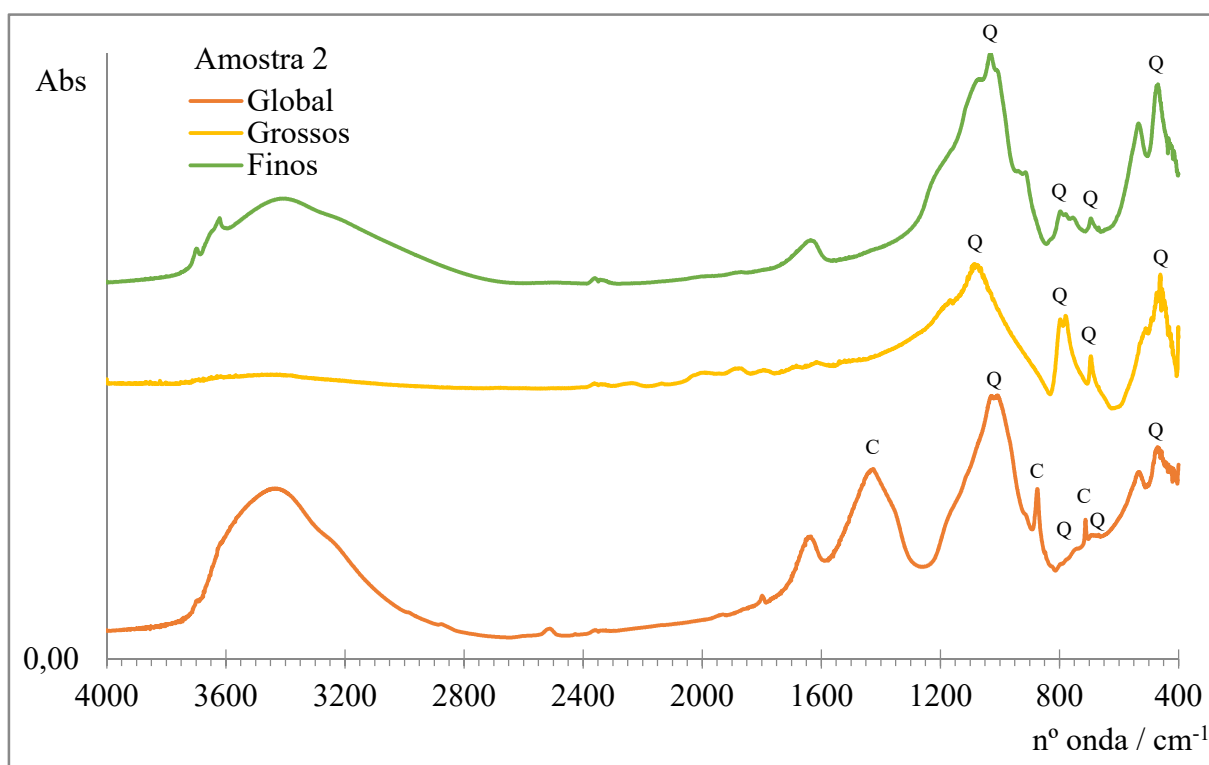


Figura 101 – Espectros FTIR da amostra 2

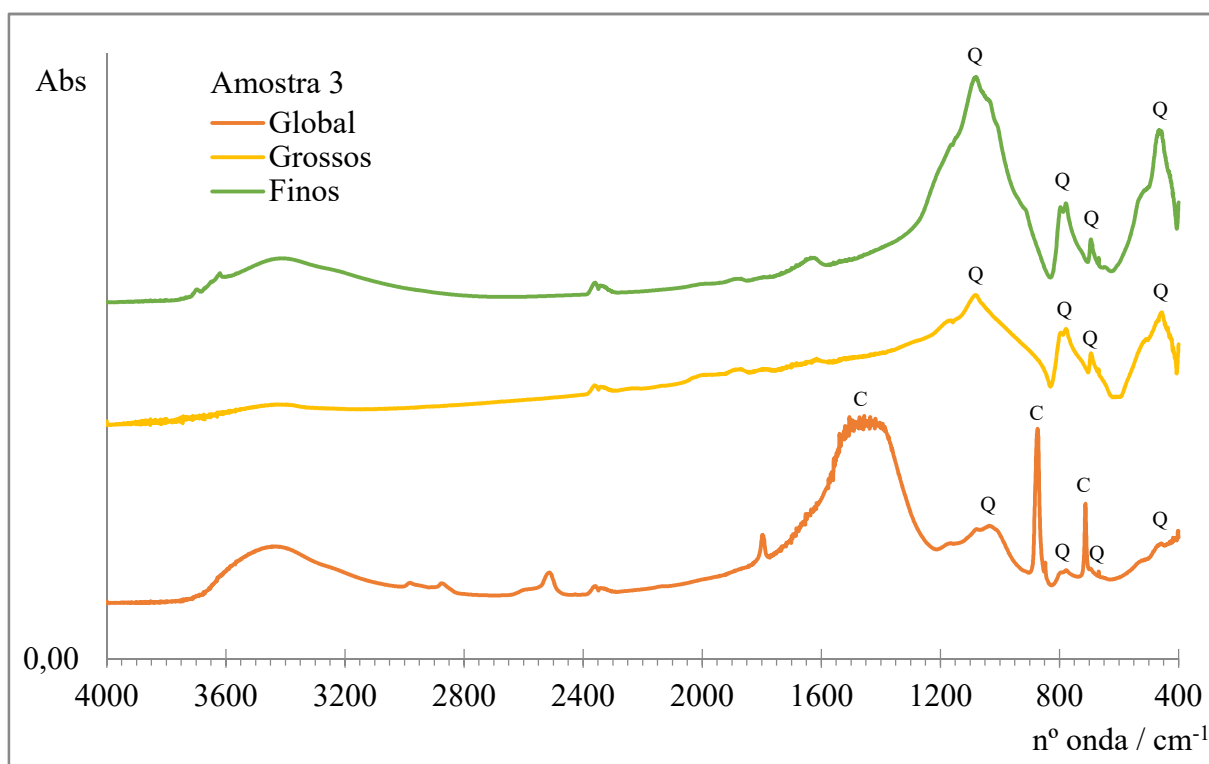


Figura 102 – Espectros FTIR da amostra 3

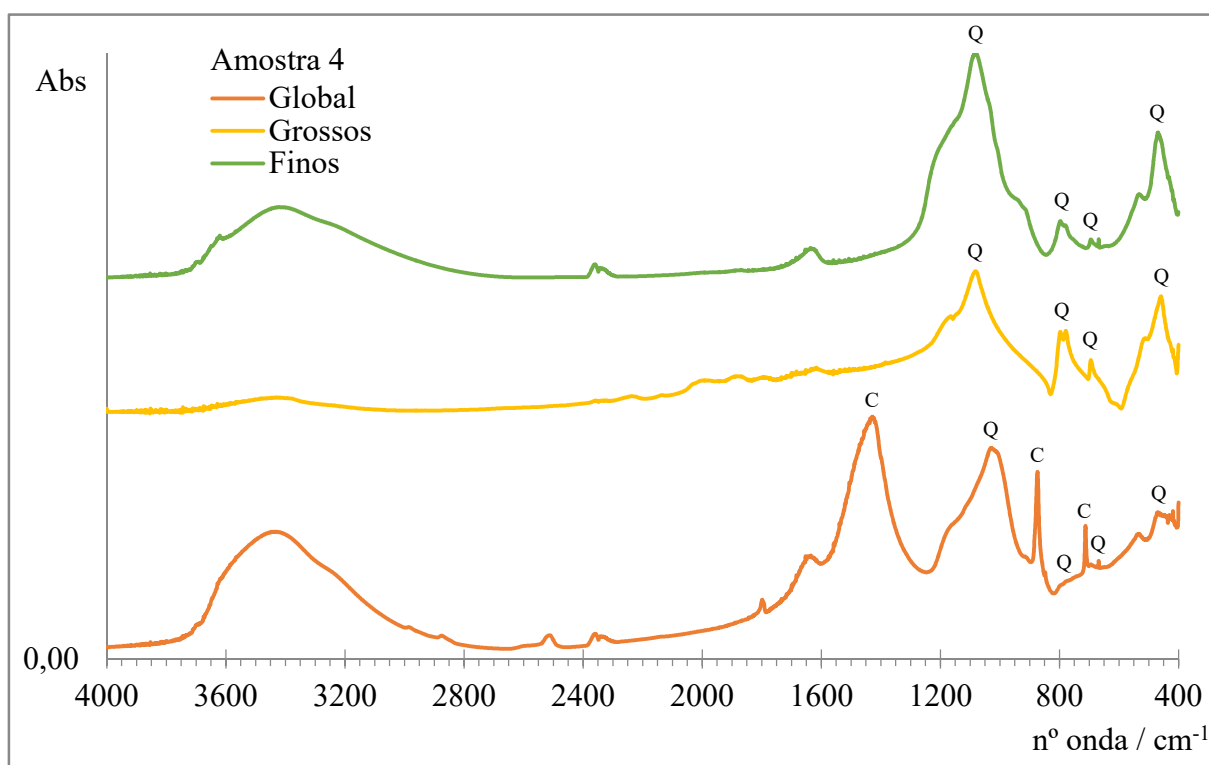


Figura 103 – Espectros FTIR da amostra 4

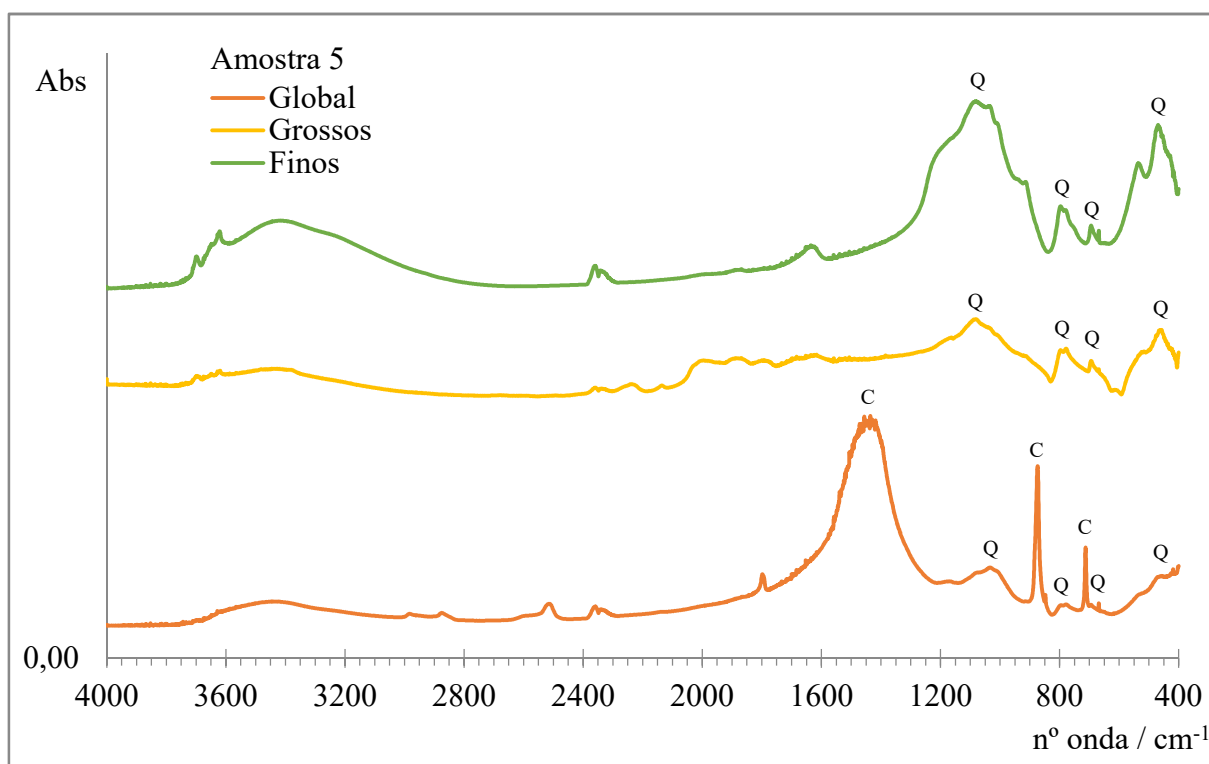


Figura 104 – Espectros FTIR da amostra 5

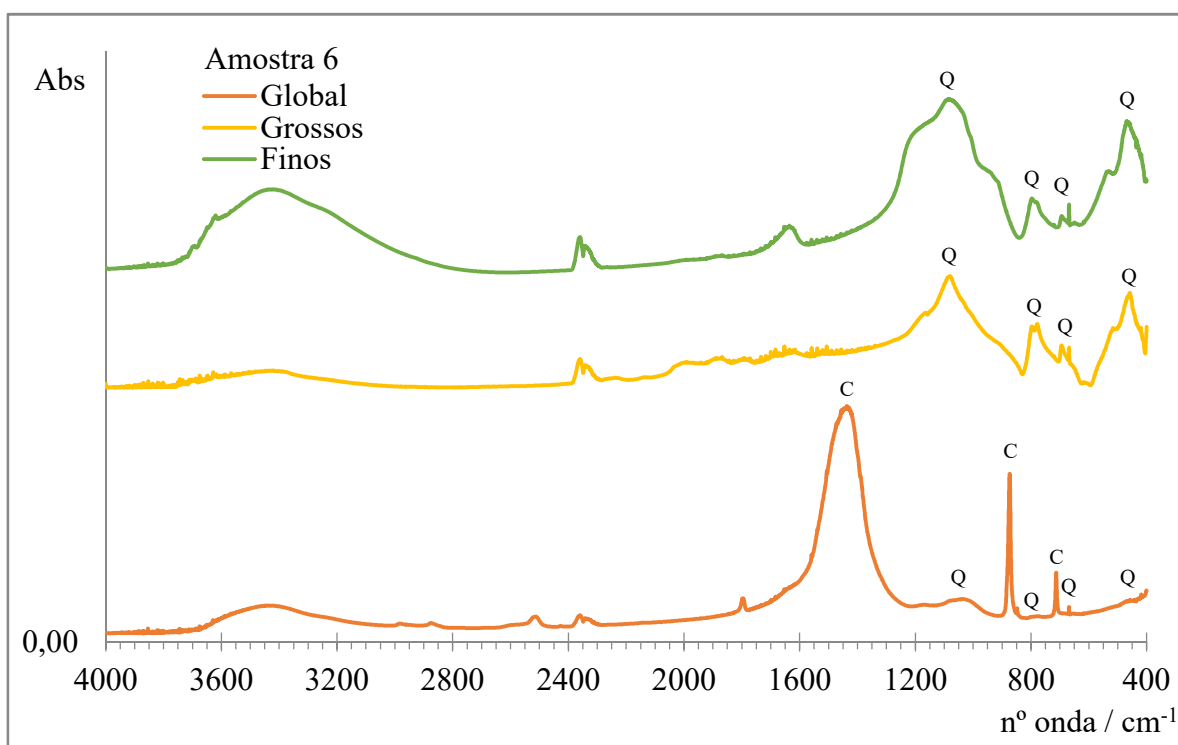


Figura 105 – Espectros FTIR da amostra 6

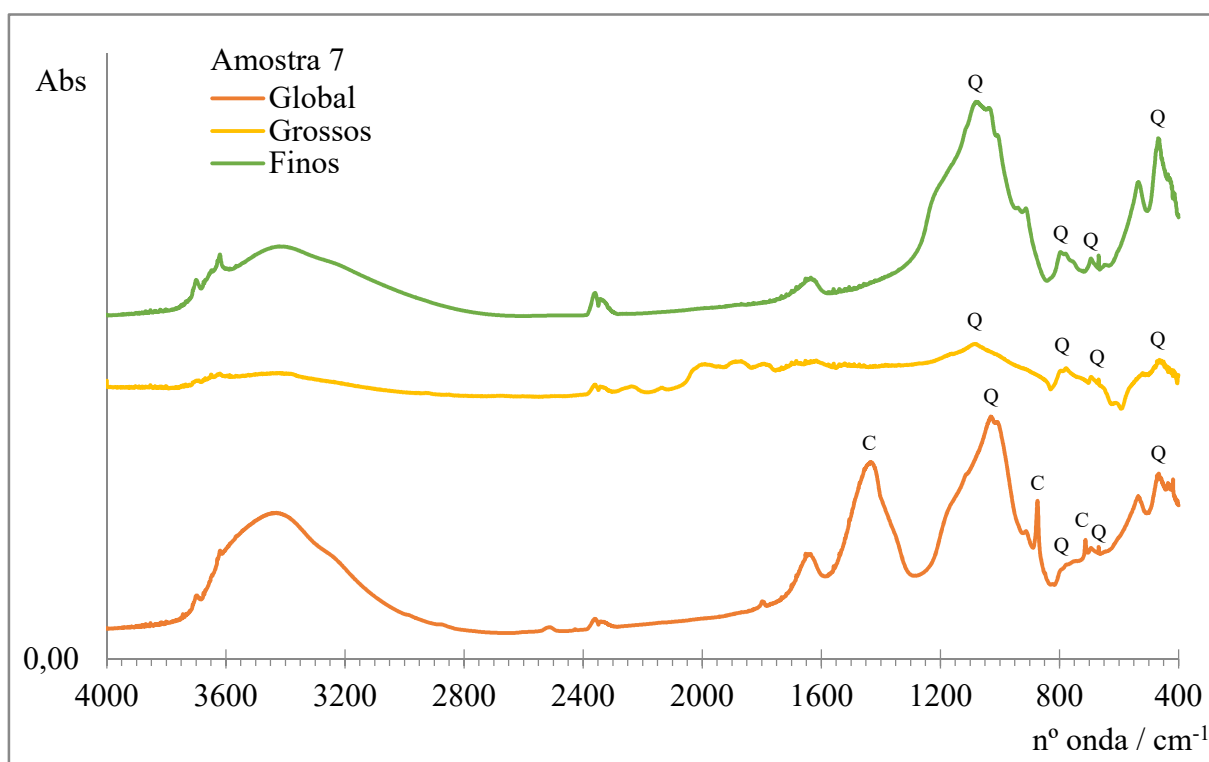


Figura 106 – Espectros FTIR da amostra 7

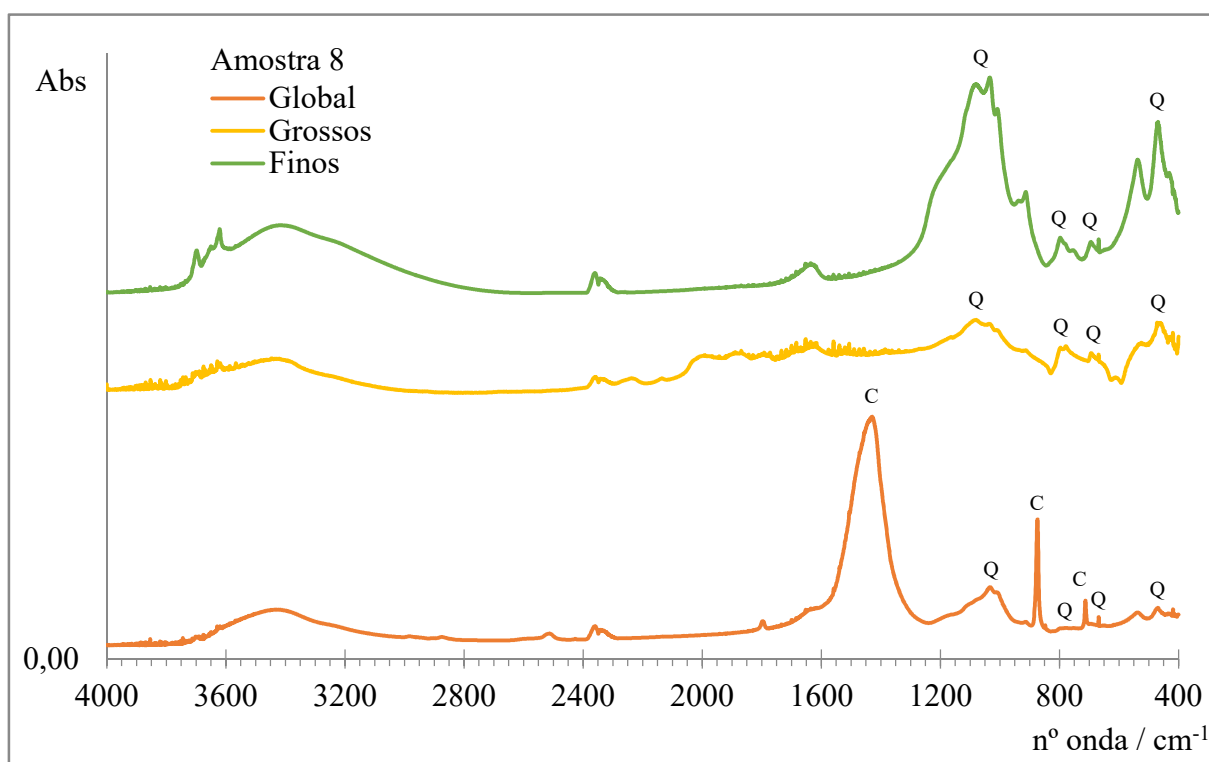


Figura 107 – Espectros FTIR da amostra 8

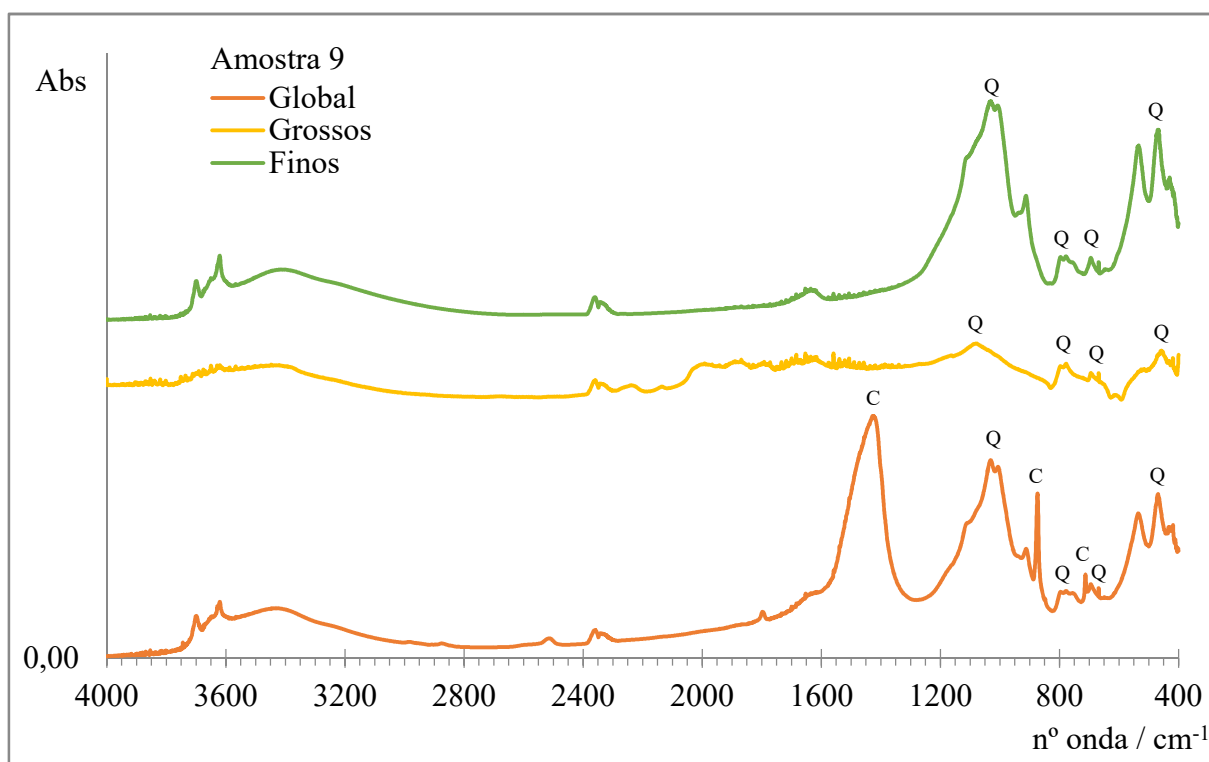


Figura 108 – Espectros FTIR da amostra 9

Anexo X – Análise quantitativa das argamassas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Curva de calibração

Nas figuras 109 a 114 apresentam-se os espectros FTIR para os padrões utilizados (relação de massas carbonato de cálcio/quartzo) e as áreas das bandas características.

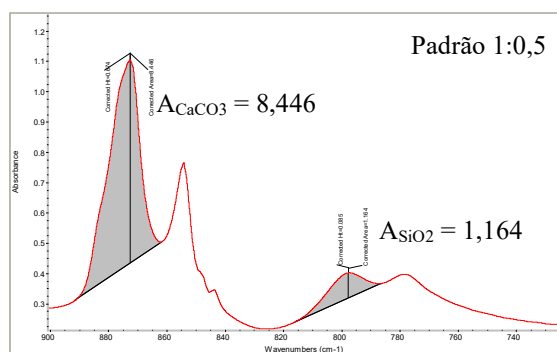


Figura 109 – Espectro FTIR do padrão 1:0,5

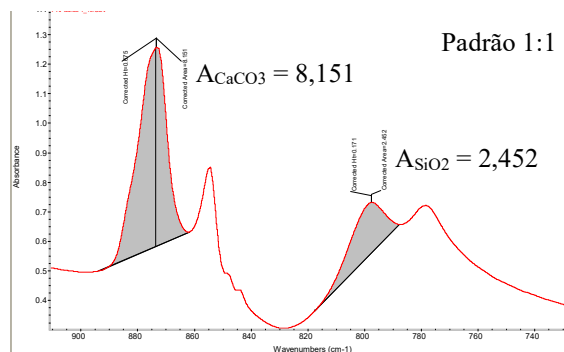


Figura 110 – Espectro FTIR do padrão 1:1

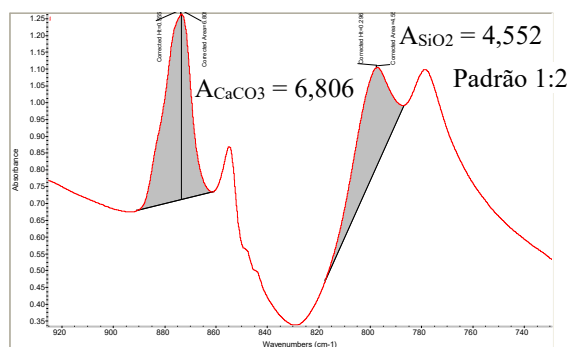


Figura 111 – Espectro FTIR do padrão 1:2

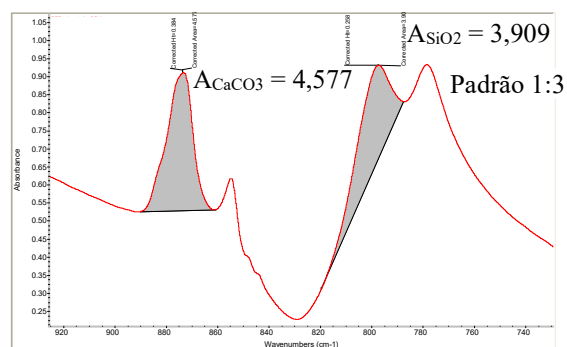


Figura 112 – Espectro FTIR do padrão 1:3

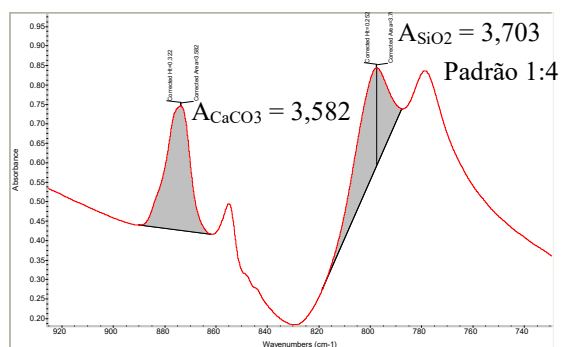


Figura 113 – Espectro FTIR do padrão 1:4

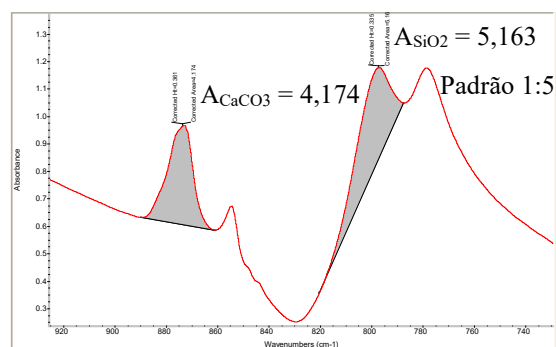


Figura 114 – Espectro FTIR do padrão 1:5

Na tabela 30 apresentam-se os dados recolhidos e na figura 115 o gráfico correspondente à relação traço mássico actual / quociente das áreas de quartzo e carbonato de cálcio (curva de calibração).

Traço mássico (carbonato:quartzo)	A _Q	A _C	$\frac{A_Q}{A_C}$
1:0,5	1,164	8,446	0,1378
1:1	2,452	8,151	0,3008
1:2	4,552	6,806	0,6688
1:3	3,909	4,577	0,8541
1:4	3,703	3,582	1,0338
1:5	5,163	4,174	1,2369

A_Q – área da banda 799 cm⁻¹, característica do quartzo

A_C – área da banda 876 cm⁻¹, característica do carbonato de cálcio

Tabela 30 – Traços mássicos e respectivo quociente entre as áreas das bandas características

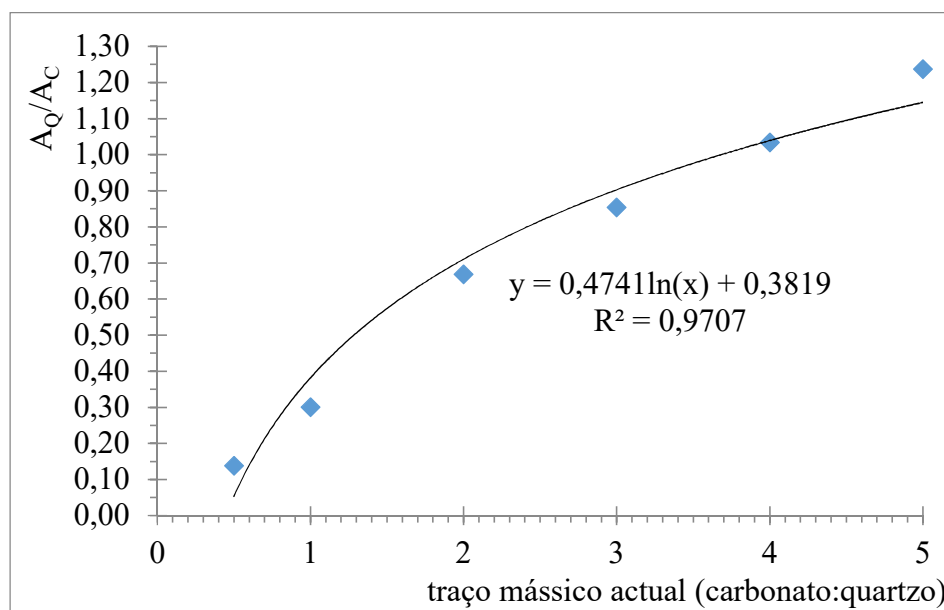


Figura 115 – Curva de calibração para a análise quantitativa por FTIR

Cálculo do traço mássico actual das argamassas

Com base nas áreas das bandas características do quartzo e do carbonato de cálcio de cada amostra e utilizando a equação da curva de calibração determinaram-se os traços mássicos actuais para as argamassas (tabela 31).

Amostra	A_Q	A_C	$\frac{A_Q}{A_C}$	Traço mássico
1	0,352	18,189	0,0194	1:0,47
2	0,162	5,359	0,0302	1:0,48
3	0,298	13,861	0,0215	1:0,47
4	0,073	6,699	0,0109	1:0,46
5	0,292	14,416	0,0203	1:0,47
6	0,219	12,674	0,0172	1:0,46
7	0,405	4,739	0,0855	1:0,54
8	0,060	6,528	0,0092	1:0,46
9	0,477	4,972	0,0959	1:0,55

A_Q – área da banda 799 cm^{-1} , característica do quartzo

A_C – área da banda 876 cm^{-1} , característica do carbonato de cálcio

Tabela 31 – Traços mássicos das argamassas em estudo, determinados a partir dos dados da espectroscopia de infravermelho

